

**ESTUDO DE FORMULAÇÕES DE REVESTIMENTOS FOTOCURÁVEIS PARA
FIBRAS ÓPTICAS SOB O ASPECTO DA ADESÃO COM A SUPERFÍCIE VÍTREA**

Este exemplar corresponde a edição
final da Tese de Mestrado defendida
pelo Eng.º Helder Eduardo Magalhães e
aprovada em 11 de novembro de 1991.
pela Comissão Julgadora
para 1.

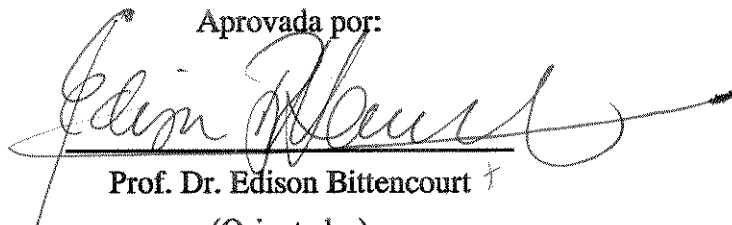
UNICAMP – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE FORMULAÇÕES DE REVESTIMENTOS FOTOCURÁVEIS PARA
FIBRAS ÓPTICAS SOB O ASPECTO DA ADESÃO COM A SUPERFÍCIE VÍTREA**


Autor: Eng. Atilio Eduardo Reggiani *263*

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química
– UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de
“Mestre em Engenharia Química”

Aprovada por:


Prof. Dr. Edison Bittencourt †
(Orientador)


Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli


Prof. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Campinas – SP – Brasil
04 de novembro de 1991

**À Lúcia, minha esposa,
pela compreensão e incentivo.**

Aos meus filhos Maurício e Natália.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pelo apoio, orientação e amizade.

Ao CPqD/Telebrás, em especial:

- ao Dr. César A.P.D.Évora, pela participação, apoio e constante incentivo,
- à técnica Maria Fernanda Villani, pela inestimável colaboração, amizade e participação na realização deste trabalho,
- aos demais colegas pesquisadores e técnicos da Coordenação de Áreas de Dispositivos e Fibras Ópticas, pela amizade e pelo apoio,
- ao colega Alfredo Morelli Filho pelo apoio na informática e à colega Marcia de M.Z.R.Lucas pelo esmero e eficiente trabalho de digitação,
- aos demais colegas do CPqD, em especial àqueles dos Departamentos de Rede Externa (DRE) e de Suporte Tecnológico (DST).

À Resana S/A Indústrias Químicas, na pessoa de Ioannis Drivas, e sua coligada RDD Dielétricos S/A, na pessoa de Paulo R.A.S.Branco, pela doação dos reagentes e no apoio na realização dos testes.

À Dow Corning, Union Carbide, Hüls e 3M, pela doação dos aditivos.

A todos os meus professores e colegas da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, pelo incentivo, sugestões e participação.

RESUMO

A preservação da integridade mecânica das fibras ópticas de sílica é imprescindível para o seu uso em sistemas de comunicações ópticas, com tempo de vida desejável em torno de 25 anos. A adesão na interface sílica-revestimento protetor é uma das condições básicas para a alta resistência mecânica das fibras.

Visando o entendimento dos fatores que afetam a adesão entre o revestimento polimérico fotocurável e a superfície vítrea da fibra, foram analisados os parâmetros que determinam a molhabilidade e também a utilização de aditivos compatibilizantes, tais como agentes de acoplagem silanos e agentes redutores de tensão superficial, em compostos típicos para uso como revestimento protetor de fibra óptica.

O sistema básico estudado foi composto de oligômeros epóxi acrilato ou uretano acrilato, monômeros funcionais tipo monoacrilato, diacrilato e triacrilato, fotoiniciador e inibidor de cura térmica.

Variando-se a composição, otimizou-se a molhabilidade, condição básica para a obtenção da interface vidro – revestimento. A partir destes compostos básicos fez-se a aditivação com redutores fluorados de tensão superficial e agentes de acoplagem silanos e mediu-se a adesão em placas planas de vidro.

Para verificar a reversibilidade da reação interfacial pela presença de umidade, verificou-se a influência do ambiente na força de adesão dos compostos de maior adesão.

Fibras ópticas recobertas com revestimentos obtidos a partir de compostos com e sem aditivos foram caracterizadas quanto à força de remoção do revestimento da fibra e quanto à resistência mecânica das fibras.

Pelo controle da tensão superficial e uso dos agentes de acoplagem, foi possível aumentar a força da adesão em placas planas de vidro por um fator de até 5 vezes para a mistura do silano no composto e de 9 vezes para o pré-tratamento das placas com silano.

ABSTRACT

The permanence of mechanical integrity of silica optical fibers is necessary for the use of optical communication systems with foreseen lifetime of 25 years. The coating adhesion to silica is one of the basic requirements for the long term reliability of silica glass fiber lightguides.

To understand the mechanism which controls the adhesion between the uv-curable coatings and the vitreous surface of the fibers, we have analysed relevant parameters to surface wettability, including the effect of compatibilizing agents, such as silanes, and surface active agents, in uv-curable compounds used as optical fiber coatings.

Coating systems studied contained epoxy or urethane acrylate oligomers, multifunctional acrylated monomers, photoinitiator and thermal inhibitor.

By varying the composition, we have optimized the wetting of the vitreous surface, which constitutes a basic condition for the glass-coating interface formation. We have also measured adhesion of the coatings to flat glass plates, with and without silane coupling and surface active agents.

To investigate the interfacial reaction reversibility in the presence of moisture, we have measured the effect of ambient relative humidity on the adhesion force of some high adhesion coatings.

Coated optical fibers were characterized in terms of coating stripping force and in terms of fiber mechanical strength.

Controlling the surface tension and using silane coupling agents it was possible to increase the adhesion force up to 5 times with silane addition to the uv-curable coating system, and up to 9 times for systems where the glass plates were pre-treated with those agents.

NOMENCLATURA E ABREVIações

a = profundidade da trinca elíptica (GRIFFITH)

AA = absorção de água (ensaio de sensibilidade à água)

a_c = comprimento crítico da trinca (GRIFFITH)

A174 = γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (comercial, Union Carbide)

AMEO = γ -aminopropiltriethoxissilano (comercial, Hüls)

A1100 = γ -aminopropiltriethoxissilano (comercial, Union Carbide)

ARTS = agente redutor de tensão superficial

BDK = benzil dimetil ketal

d = espaçamento ou distância interatômica

DR = deformação na ruptura

E = módulo de Young

EA = epóxi acrilato

FC430 = surfatante alquil éster fluorado (comercial, 3M)

FTZ = fenotiazina

GLYMO = γ -glicidiloxipropiltrimetoxissilano (comercial, Hüls)

2HEA = 2-hidroxietil acrilato

IEPS = ponto isoelétrico da superfície de um sólido

K_{Ic} = resistência à fratura, valor crítico do fator de intensidade de tensão

l = metade da largura da trinca elíptica (GRIFFITH)

m = declividade da curva de WEIBULL

$ME_{(2,5\% D)}$ = módulo de elasticidade a 2,5% de deformação

MEMO = γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (comercial, Hüls)

M_n = peso molecular numérico médio

MP = mudança de peso (ensaio de sensibilidade à água)

MS = materiais solúveis (ensaio de sensibilidade à água)

M_w = peso molecular ponderal médio

n_D = índice de refração

n_d = parâmetro de fadiga dinâmica

n_e = parâmetro de fadiga estática

P = poise

PeVA = permeabilidade a vapor de água

PETRA = pentaeritritol triacrilato

PVA = permeância a vapor de água

RMR = resistência máxima real

RMT = resistência máxima teórica

S_f = resistência mecânica de fratura

T_g = temperatura de transição vítrea

TMC = ensaio de tensão mecânica constante

TR = tensão de ruptura

TRPGDA = tripropilenoglicol diacrilato

TVA = transmissão de vapor de água

UA = uretano acrilato

UR = umidade relativa

UV = ultravioleta, radiação ultravioleta

VTMO = viniltrimetoxissilano (comercial, Hüls)

Y = constante geométrica

Z6020 = N-β-aminoetil-γ –aminopropiltrimetoxissilano (comercial, Dow Corning)

Z6030 = γ –metacriloxipropiltrimetoxissilano (comercial, Dow Corning)

Z6032 = N-2-(vinilbenzilamino)-etil-3-aminopropiltrimetoxissilano – cloreto de hidrogênio (comercial, Dow Corning)

γ = tensão superficial, energia livre de superfície

γ_c = tensão crítica de molhabilidade (ZISMAN)

γ_d = componente de dispersão da tensão superficial

γ_p = componente polar da tensão superficial

η = viscosidade

Θ = ângulo de contato

$\sigma_{50\%}$ = tensão média de ruptura (WEIBULL)

σ_{fe} = tensão na extremidade da trinca (GRIFFITH)

σ_t = resistência à tração teórica

Índice

Capítulo 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.1 INTRODUÇÃO	11
1.2 OBJETIVO	12
1.3 FIBRAS ÓPTICAS	13
1.3.1 HISTÓRICO	13
1.3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FIBRA ÓPTICA	
MONOMODO	16
1.3.2.1 CONFECÇÃO DA PREFORMA	16
1.3.2.2 PUXAMENTO DA FIBRA	18
1.3.2.3 PROPRIEDADES DA FIBRA	21
1.3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	
DE FIBRAS ÓPTICAS	22
1.4 REVESTIMENTOS PARA FIBRAS ÓPTICAS	22
1.4.1 REQUISITOS E ATRIBUTOS	22
1.4.2 MATERIAIS E CONFIGURAÇÕES	24
1.4.3 REVESTIMENTOS ESPECIAIS	27
1.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA DE VIDROS E FIBRAS	29
1.5.1 CONCEITOS BÁSICOS	29
1.5.2 SUPERFÍCIE DE SÍLICA	33
1.6 INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA	
DE FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA	37
1.7 ADESÃO DE REVESTIMENTOS FOTOCURÁVEIS EM	
SUPERFÍCIES VÍTREAS	46
1.7.1 MOLHABILIDADE – CONCEITOS BÁSICOS	47
1.7.2 ESTABILIDADE DA INTERFACE VIDRO – REVESTIMENTO	
ORGÂNICO	51
1.7.3 LIGAÇÕES QUÍMICAS NA INTERFACE VIDRO-	
REVESTIMENTO ORGÂNICO	53

1.8 AGENTES SURFATANTES	55
Capítulo 2 MATERIAIS E MÉTODOS	57
2.1 MATERIAIS PARA FORMULAÇÃO DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS PARA REVESTIMENTO DE FIBRAS ÓPTICAS	57
2.1.1 OLIGÔMEROS	58
2.1.2 MONÔMEROS REATIVOS	59
2.1.3 FOTOINICIADOR	61
2.1.4 INIBIDOR	61
2.1.5 AGENTE REDUTOR DE TENSÃO SUPERFICIAL (ARTS) ..	62
2.1.6 AGENTES DE ACOPLAGEM SILANOS	62
2.2 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO	65
2.3 METODOLOGIA	69
2.3.1 MÉTODO DE FORMULAÇÃO DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS	69
2.3.2 MEDIDA DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS	70
2.3.3 MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL	71
2.3.4 MÉTODO DE APLICAÇÃO E CURA DOS FILMES	72
2.3.5 MEDIDA DE ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO ...	72
2.3.6 MEDIDA DE SENSIBILIDADE À ÁGUA	76
2.3.7 MEDIDA DE PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA	76
2.3.8 MEDIDA DE pH	77
2.3.9 MEDIDA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES .	77
2.3.10 MEDIDA DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO	78
2.3.11 MEDIDA DA FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA	79
2.3.12 MEDIDA DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS	80
2.3.12.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO .	80
2.3.12.2 ENSAIO DE TENSÃO MECÂNICA CONSTANTE ...	81
Capítulo 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
3.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS OLIGÔMEROS E COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS	84
3.2 TENSÃO SUPERFICIAL DOS OLIGÔMEROS E COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.	94
3.3 ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO	102

3.4 OUTRAS PROPRIEDADES DE INTERESSE	111
3.5 FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA	115
3.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS	116
Capítulo 4 CONCLUSÕES	121
Capítulo 5 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	123
Capítulo 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

Figuras

Figura 1.1: FAIXA TÍPICA DE ATENUAÇÃO – FIBRAS MULTIMODO COMERCIAIS.	15
Figura 1.2: FAIXA TÍPICA DE ATENUAÇÃO – FIBRAS MONOMODO COMERCIAIS.	15
Figura 1.3: FABRICAÇÃO DE PREFORMA POR MCVD.	18
Figura 1.4: SISTEMA DE PUXAMENTO E REVESTIMENTO DE FIBRAS ÓPTICAS.	20
Figura 1.5: REVESTIMENTOS SIMPLES E DUPLO DE FIBRAS ÓPTICAS.	26
Figura 1.6: GEOMETRIA DA TRINCA ELÍPTICA (GRIFFITH).	30
Figura 1.7: COMPRIMENTO CRÍTICO DA TRINCA VERSUS RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FRATURA.	31
Figura 1.8: HIDRÓLISE DAS LIGAÇÕES SILOXANO.	34
Figura 1.9: CONFIGURAÇÕES DE GRUPO SILANOL NA SÍLICA VÍTREA.	35
Figura 1.10: ADSORÇÃO DE ÁGUA MOLECULAR POR GRUPO SILANOL.	36
Figura 1.11: FORMAÇÃO DE TRINCA EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA.	36
Figura 1.12: EFEITO DE AGENTES DELETÉRIOS NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA.	38
Figura 1.13: FADIGA DINÂMICA DE FIBRAS DE SÍLICA COM REVESTIMENTOS A,B,C.	40
Figura 1.14: FADIGA ESTÁTICA DE FIBRAS DE SÍLICA COM REVESTIMENTOS A,B,C.	41
Figura 1.15: RESISTÊNCIA MECÂNICA VERSUS UMIDADE DE ARMAZENAMENTO DE FIBRAS DE SÍLICA COM REVESTIMENTOS A,B,C.	42
Figura 1.16: CURVA DE WEIBULL PARA FIBRAS COM REVESTIMENTO DE ALTO MÓDULO E ALTA ADESAO.	44

Figura 1.17: INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO: ÂNGULO DE CONTATO. .	47
Figura 1.18: ESQUEMA CONCEITUAL DA TENSÃO CRÍTICA DE MOLHABILIDADE.	49
Figura 1.19: ESQUEMA DA SEPARAÇÃO NA INTERFACE SUBSTRATO VÍTREO (A), REVESTIMENTO ORGÂNICO (B) NA PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA (L).	52
Figura 1.20: MECANISMO DE REAÇÃO DO SILANO COM A SUPERFÍCIE VÍTREA.	55
Figura 2.6: MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL PELO MÉTODO DO ANEL.	71
Figura 2.7: APLICAÇÃO DO FILME (ENSAIO DE ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO).	73
Figura 2.8: MEDIDA DA FORÇA DE ADESÃO DO FILME A PLACAS PLANAS DE VIDRO.	75
Figura 2.9: CURVA DA FORÇA DE ADESÃO VERSUS DESLOCAMENTO.	75
Figura 2.10: CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO DE FILMES.	78
Figura 2.11: CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO (LMP-A-101).	78
Figura 2.12: MEDIDA DA FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA.	80
Figura 2.13: EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE TMC EM FIBRAS DE SÍLICA.	81
Figura 3.1: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO UA).	87
Figura 3.2: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO EA).	87
Figura 3.3: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO UA COM 10% 2HEA).	88
Figura 3.4: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO EA COM 10% 2HEA).	88
Figura 3.5: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (LMP-A-101).	89
Figura 3.6: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (LMP-A-201).	89

Figura 3.7: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (OLIGÔMEROS UA E EA).	90
Figura 3.8: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (OLIGÔMEROS UA E EA COM 10% DE 2HEA).	90
Figura 3.9: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (LMP- A-101 E LMP-A-201).	91
Figura 3.10: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (COMPOSTOS À BASE DO UA).	91
Figura 3.11: VISCOSIDADE VERSUS RECÍPROCO DA TEMPERATURA ABSOLUTA.	92
Figura 3.12: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A TEMPERATURA.	97
Figura 3.13: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO 2HEA.	98
Figura 3.14: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DO AGENTE REDUTOR FLUORADO (COMPOSTO LMP-A-101).	99
Figura 3.15: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DO AGENTE REDUTOR FLUORADO (COMPOSTO LMP-A-201).	100
Figura 3.16: VARIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE SILANO (COMPOSTO LMP-A-101).	107
Figura 3.17: VARIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO COM A UMIDADE RELATIVA (LMP-A-101).	108
Figura 3.18: VARIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO COM A UMIDADE RELATIVA (LMP-A-201).	109
Figura 3.19: CURVAS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE FIBRAS (WEIBULL).	118

Tabelas

Tabela 1.1: IMPACTO DAS PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO.	23
Tabela 1.2: CONFIGURAÇÕES DE REVESTIMENTOS SIMPLES E DUPLOS USADOS EM FIBRAS ÓPTICAS DE 125 MÍCRONS.	25
Tabela 1.3: PROPRIEDADES DE MATERIAIS PARA REVESTIMENTOS SIMPLES E DUPLO DE FIBRAS ÓPTICAS.	26
Tabela 1.4: REVESTIMENTOS HERMÉTICOS.	28
Tabela 1.5: VALORES DE INTERESSE PARA α_c	32
Tabela 1.6: ENERGIA TOTAL DE SUPERFÍCIE DA SÍLICA.	37
Tabela 1.7: PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS POR WEI.	40
Tabela 1.8: RUPTURAS NO ENSAIO DE TMC DE FIBRAS COM REVESTIMENTO DE ALTA ADESÃO E ALTO MÓDULO DE ELASTICIDADE.	43
Tabela 1.9: RUPTURAS NO ENSAIO DE TMC DE FIBRAS COM REVESTIMENTO DE ALTA ADESÃO E BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE.	43
Tabela 1.10: PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS POR WEI E SKUTNIK.	45
Tabela 1.11: SILANOS USADOS EM FIBRAS DE VIDRO.	54
Tabela 1.12: ESTRUTURAS MOLECULARES DE SURFATANTES.	56
Tabela 2.2: PROPRIEDADES SELECIONADAS DOS MONÔMEROS ACRILATOS.	60
Tabela 2.3: PROPRIEDADES DO FOTOINICIADOR E DO INIBIDOR.	62
Tabela 2.4: PROPRIEDADES SELECIONADAS DOS SILANOS.	64
Tabela 2.6: FORMULAÇÕES BÁSICAS DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.	70
Tabela 2.7: CONDIÇÕES DE ACONDICIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVA.	74

Tabela 3.1: EQUAÇÕES DAS CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	86
Tabela 3.2: COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA TENSÃO SUPERFICIAL	95
Tabela 3.3: TENSÃO SUPERFICIAL DOS COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS E SEUS COMPONENTES.	96
Tabela 3.4: FORÇA DE ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO.	103
Tabela 3.5: SINERGIA ARTS – SILANO.	105
Tabela 3.7: SENSIBILIDADE À ÁGUA.	111
Tabela 3.8: PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA.	112
Tabela 3.9: pH, ÍNDICE DE REFRAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS.	112
Tabela 3.10: FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO (250 μm) DA FIBRA	115
Tabela 3.11: FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO (310 μm) DA FIBRA	115
Tabela 3.12: PARÂMETROS DA CURVA DE WEIBULL.	117
Tabela 3.13: RESULTADOS DO ENSAIO DE TENSÃO MECÂNICA CONSTANTE	119

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

A aplicação comercial da tecnologia de transmissão de informações por pulsos de luz tornou-se realidade na década de 70 e seu desenvolvimento resultou de intensos estudos nos seus mais diversos aspectos, motivados pela possibilidade do uso de taxa de transmissão de informações bastante superior às possíveis com a tecnologia então em uso, além de uma série de outras vantagens [1]. Sendo considerada uma tecnologia de ponta, seu desenvolvimento aconteceu nos países mais industrializados com destaque para Estados Unidos, Inglaterra, Alemanha, Itália e Japão.

A pesquisa e desenvolvimento desta tecnologia no Brasil foi possível pela conjugação de um modelo de política tecnológica governamental que favorecia a substituição de importações e de um modelo de centralização das empresas públicas de telecomunicações.

O Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Telebrás foi criado em 1976, dentro deste contexto e centralizou os esforços do desenvolvimento dos então componentes básicos para comunicações ópticas: fibra óptica, laser e fotodetector [2].

O modelo de desenvolvimento escolhido iniciou-se com a realização de pesquisa básica em universidades, com suporte financeiro da Telebrás, etapa na qual destacou-se o Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

Os conhecimentos e técnicas adquiridos na pesquisa básica foram consolidados na etapa piloto de fabricação, realizada no CPqD, o qual também foi responsável pelo repasse da tecnologia para indústrias nacionais, na etapa final do modelo de desenvolvimento escolhido.

Um dos principais resultados deste processo foi a fabricação de fibras ópticas no país, a partir de 1983, após transferência de tecnologia para indústrias nacionais [3].

Para se atingir este resultado foi feito um esforço no desenvolvimento de competência em algumas áreas científicas, incluindo a físico-química de silicatos, a físico-química de polímeros e a teoria de fratura de materiais frágeis.

Várias pesquisas têm sido realizadas desde então, envolvendo os principais insumos usados na fabricação de fibras: vidros de sílica [4,5], cloretos para CVD (“Chemical Vapor Deposition”) [5,6] e revestimentos protetores [7,8].

A tecnologia de fabricação e a própria fibra têm se mostrado cada vez mais sofisticadas e novos parâmetros de interesse têm surgido na literatura especializada a cada ano.

Os primeiros parâmetros de interesse e os mais estudados inicialmente foram as propriedades ópticas do guia de onda. Após o domínio das propriedades ópticas básicas das fibras, a atenção dos pesquisadores voltou-se para uma série de parâmetros relacionados à confiabilidade dos sistemas de comunicações ópticas.

Um dos parâmetros mais estudados é a vida útil da fibra, em termos de resistência mecânica [9], pois a fibra apresenta defeitos superficiais que podem levar à sua ruptura, principalmente na presença de esforços de tração e umidade.

Esta tendência de enfraquecimento da fibra pode ser parcialmente controlada pela aplicação de um revestimento protetor, geralmente um composto orgânico reticulável sob a ação de radiação ultravioleta.

Recentemente a adesão do revestimento orgânico à superfície vítrea foi proposta como condição indispensável para a manutenção a longo prazo da integridade física das fibras ópticas de sílica [10].

1.2 OBJETIVO

Este trabalho segue o objetivo comum das linhas de pesquisa realizadas pela Unicamp e pelo CPqD na área de insumos para fibras ópticas e está integrado ao desenvolvimento de tecnologia de materiais poliméricos para revestimento protetor de fibras ópticas a partir de compostos fotocuráveis.

O Laboratório de Materiais Poliméricos do CPqD tem centralizado os estudos nesta área a nível nacional, através de trabalhos conjuntos com universidades e indústrias.

As atividades realizadas compreendem desde o projeto e montagem de um sistema de irradiação ultravioleta [11], o estudo de formulações à base de oligômeros importados [12] ou sintetizados a partir de matérias primas nacionais [13] até a avaliação da estabilidade temporal dos compostos [14] e da estabilidade térmica de filmes [15].

Os conhecimentos obtidos durante o desenvolvimento da tecnologia de fabricação da fibra, associados aos trabalhos acima e aos esforços de uma indústria química nacional, resultaram na disponibilidade de produtos comerciais produzidos no país para revestimento de fibras ópticas [16].

Tais compostos desenvolvidos no país apresentam baixa adesão à superfície vítrea, sendo desejável a compreensão dos fatores relevantes para a adesão, tendo em vista o desenvolvimento de compostos com a adesão otimizada.

No presente trabalho foram estudados os compostos geradores destes revestimentos sob o aspecto das propriedades relevantes para a obtenção de alta adesão entre o revestimento e a superfície vítrea.

Devido às limitações na adesão obtida pela alteração das características de molhabilidade do composto básico, foram estudados compostos contendo aditivos redutores de tensão superficial e aditivos silanos compatibilizadores entre o polímero (orgânico) e a superfície vítrea (inorgânica).

Os revestimentos foram aplicados a placas planas de vidro e a fibras de sílica para avaliação da força de adesão e da influência nas propriedades mecânicas das fibras.

Os compostos e revestimentos foram caracterizados com relação a uma série de propriedades importantes para as condições de aplicação e de uso em fibras ópticas.

1.3 FIBRAS ÓPTICAS

1.3.1 HISTÓRICO

O guiamento de luz através de reflexões sucessivas ao longo de um canal foi resultado de um processo iniciado em 1854 quando JOHN TYNDALL relatou aos membros do Royal Institution of London suas observações sobre a reflexão da luz na interface entre a água e o ar [17].

Dispositivos para transferência de imagens ou iluminação usando canais curtos de vidro ou plástico no ar foram patenteados a partir de 1920. O uso de revestimento de plástico ou de vidro para proteger a superfície na qual ocorre a reflexão foi proposto respectivamente por van HELL (1954) e por HIRSCHOWITZ e colaboradores (1958) como forma de aumentar a eficiência da reflexão. Na década de 50, após o reconhecimento da necessidade de se melhorar os serviços e as vantagens das comunicações, surgiu a procura de meios para se ampliar o uso do espectro eletromagnético. O surgimento do laser em 1959 indicou a possibilidade do uso do equivalente a uma fonte de frequência de rádio em ondas luminosas. O meio de transmissão mais adequado – guia de ondas dielétrico na forma de fibra óptica de sílica – foi proposto a partir de experimentos publicados por dois pesquisadores ingleses KAO e HOCKHAM. Tais estudos envolveram a avaliação dos materiais contaminantes e a tolerância dimensional [18].

De acordo com KAISER e KECK [19], as fibras inicialmente propostas para telecomunicações e a primeira fibra de baixa atenuação óptica (20 dB/km) fabricada pela Corning Glass Works em 1970, foram do tipo monomodo desde que as suas características de transmissão são consideradas as mais adequadas para telecomunicações. Contudo, os primeiros esforços de desenvolvimento foram concentrados em fibras de núcleo largo (50µm) do tipo multimodo principalmente pelas dificuldades encontradas para emendar e conectar as fibras monomodo com seu núcleo de dimensões reduzidas (≈ 10 microns), além da falta de fontes de luz adequadas naquele tempo.

A primeira geração de sistemas de comunicações ópticas usou fibras que operavam na região de comprimento de onda de 850 nm, fibras multimodo com perfil parabólico de índice de refração. Sistemas de segunda geração também usavam fibras multimodo mas na região de comprimento de onda de 1300 nm, que apresenta as vantagens de menor atenuação óptica e dispersão material mínima. Sistemas de terceira geração foram então desenvolvidos a partir da mesma região de comprimento de onda (1300 nm) mas com uso de fibras do tipo monomodo. Sistemas de quarta geração estão sendo introduzidos a partir de fibras que usam a região de comprimento de onda de 1550 nm. Como pode ser visto nas Figuras 1.1 e 1.2 [19], as sucessivas gerações de fibras foram desenvolvidas de modo a aproveitar melhor o espectro de atenuação, possibilitando maior distância entre emissor e receptor do sinal óptico transmitido.

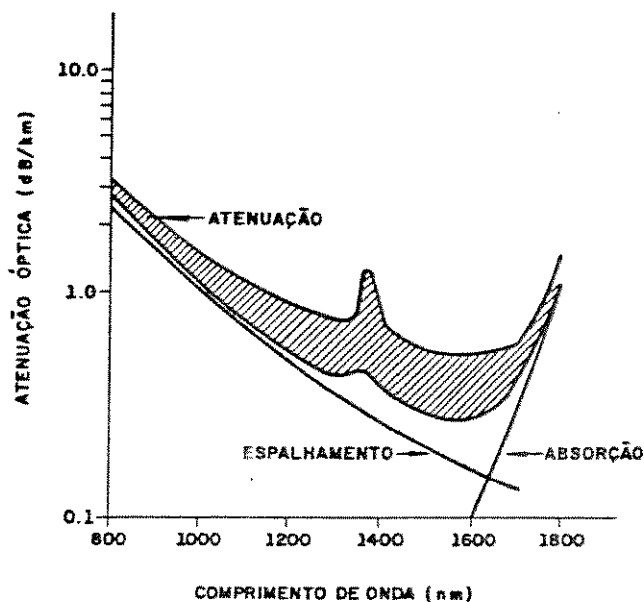


Figura 1.1: FAIXA TÍPICA DE ATENUAÇÃO - FIBRAS MULTIMODO COMERCIAIS.

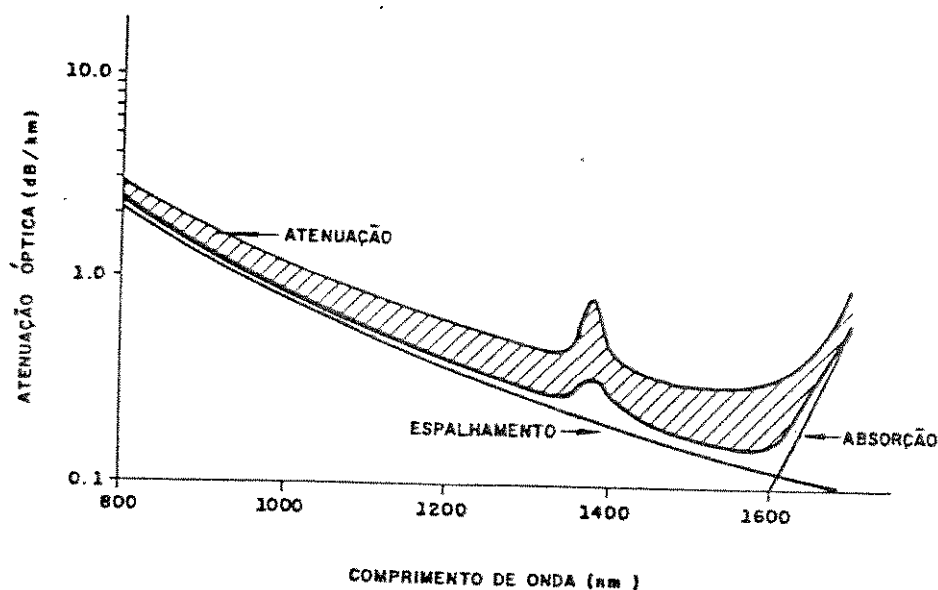


Figura 1.2: FAIXA TÍPICA DE ATENUAÇÃO - FIBRAS MONOMODO COMERCIAIS.

No Brasil, a Telebrás desenvolveu e transferiu para indústrias nacionais, a tecnologia de fabricação de fibras de primeira, segunda e terceira geração. Tais fibras têm sido utilizadas comercialmente desde 1984 entre centrais telefônicas e sua implantação entre grandes cidades deve iniciar-se neste ano. Além disso, encontra-se em fase final de desenvolvimento a fibra da quarta geração.

As principais características dos diferentes tipos de fibras podem ser encontradas em várias das referências citadas [1,13,19].

Dentre os diversos tipos de fibra, as monomodo tornaram-se o meio de transmissão óptica mais amplamente utilizado em redes de telecomunicações. As razões para este uso incluem [19]:

- garantia de única instalação de um novo meio de transmissão com vida útil esperada de mais de 20 anos;
- funcionalidade do meio de transmissão com a menor atenuação e a maior largura de banda disponíveis;
- capacidade substancialmente ociosa para futuros serviços de maior consumo de largura de banda;
- qualidade superior de transmissão devido à ausência de ruído modal;
- compatibilidade com tecnologia de óptica integrada.

1.3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FIBRA ÓPTICA MONOMODO

A fabricação de fibras ópticas é composta por duas etapas básicas: a confecção da preforma e o puxamento da fibra.

1.3.2.1 CONFECÇÃO DA PREFORMA

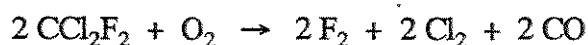
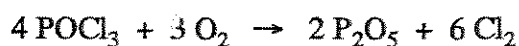
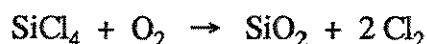
A reação de oxidação em fase de vapor é a mais amplamente utilizada para a obtenção de vidro de alta pureza e a literatura apresenta vários métodos desenvolvidos e intensamente estudados para a fabricação das preformas [21,22,23]. As quatro principais técnicas atualmente em uso são: MCVD (“Modified Chemical Vapor Deposition”), PCVD (“Plasma Activated Chemical Vapor Deposition”), OVD (“Outside Vapor Deposition”) e VAD (“Vapor Axial Deposition”).

Dentre estas técnicas, a de MCVD tem sido a mais amplamente utilizada por ser a mais simples e também a mais flexível quanto à variedade de perfis de índice de refração possíveis de serem produzidos [23]. O processo básico consiste na deposição de camadas transparentes de vidro no interior de um tubo substrato também de vidro. A deposição envolve basicamente a oxidação homogênea a alta temperatura de produtos voláteis em fase de vapor, que são depositados como partículas submicrométricas, via termoforese, e fundidas sob a forma de camadas.

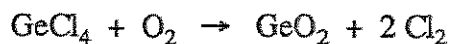
O tubo de sílica colocado sob rotação em um torno para trabalhos com vidro é conectado a um sistema controlador de gases e a um exaustor de gases e partículas. Vapores dos cloretos reagentes são introduzidos e o tubo é aquecido a 1600 °C por chama externa de oxigênio-hidrogênio conforme mostra a Figura 1.3. Cada passagem transversal da chama resulta em nova camada pois os cloretos são oxidados e finas partículas de vidro são depositadas na superfície interna do tubo.

O índice de refração de cada camada é resultado da concentração relativa dos diferentes reagentes, permitindo a formação de um perfil radial de índice de refração. Nas fibras do tipo casca de índice casado, o vidro sintético formado pela oxidação dos cloretos possui duas regiões distintas quanto ao índice de refração: a região de barreira com índice de refração semelhante ao do tubo substrato e a região do núcleo, com índice de refração mais alto.

O vidro depositado na barreira é formado pelas reações:



O vidro depositado no núcleo é formado pelas reações:



Após a deposição das camadas, é realizado o fechamento do tubo. Com o aumento da temperatura para 2000 °C, a redução da viscosidade provoca o fechamento gradual do tubo por efeito de tensão superficial resultando na produção do cilindro vítreo denominado preforma.

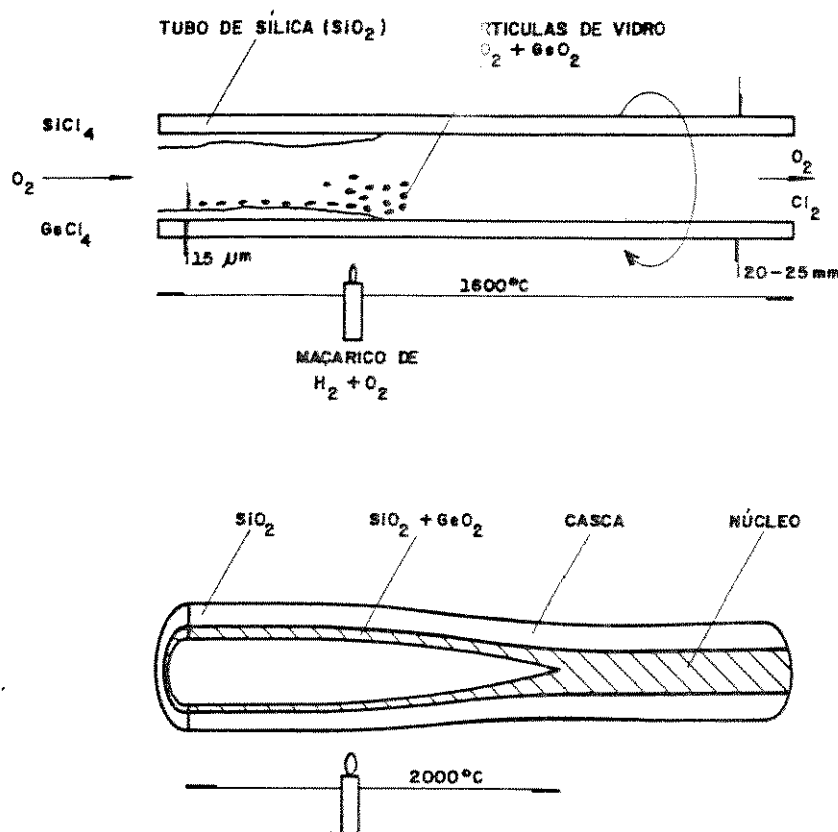


Figura 1.3: FABRICAÇÃO DE PREFORMA POR MCVD.

1.3.2.2 PUXAMENTO DA FIBRA

A etapa de puxamento consiste na redução do diâmetro da preforma por um fator mínimo de 100, preservando as demais características da sua seção transversal, principalmente o perfil de índice de refração, o que é possível pelas características próprias da reologia de vidros. Para preformas confeccionadas a partir de tubos de 20 mm de diâmetro externo, cada centímetro de preforma produz aproximadamente 100 metros de fibras com 125 microns de diâmetro.

O puxamento da fibra e sua proteção simultânea com um revestimento protetor são críticos para a obtenção ou para a manutenção das propriedades ópticas, dimensionais e mecânicas do guia de onda [19].

O sistema de puxamento é monitorado numa estrutura vertical denominada torre de puxamento. O modelo inicial utilizado no CPqD da Telebrás foi descrito por BITTENCOURT

[24], continuamente atualizado conforme mostrado por MARTINI [12] e MALDONADO [13], sendo usado atualmente o esquematizado na Figura 1.4.

O alimentador introduz a preforma com velocidade controlada no forno de grafite aquecido a 2250°C, onde esta é submetida a um gradiente de temperatura com máximo na região de fusão onde o vidro apresenta viscosidade adequada para seu puxamento para a forma de fibra. A relação entre as velocidades de alimentação e de puxamento define o diâmetro da fibra o qual é mantido com desvio máximo de 1%, pelo controle automático da velocidade de puxamento, a partir da medida do diâmetro por dois feixes de laser He-Ne perpendiculares entre si, aplicados à fibra logo após sua saída do forno.

O revestimento protetor é aplicado em uma ou mais camadas logo após o resfriamento da fibra pelo contato com o ambiente. No puxamento a altas velocidades (acima de 1 m/s) é necessário o uso de dispositivo específico para resfriamento [25]. Cada camada de revestimento é formada pela passagem da fibra em um aplicador cônico e o seu diâmetro é determinado pelo diâmetro do orifício de saída. O composto fotocurável (líquido) pode estar à pressão ambiente para baixas velocidades de puxamento ou pressurizado para altas velocidades [26]. O aplicador do revestimento é termostatizado para controle da viscosidade do composto na faixa 2000-3000 mPa.s.

A reticulação do revestimento protetor é realizada pela passagem da fibra, molhada com o composto, em um conjunto de irradiação de alta potência, por exemplo, modelo Fusion F450, onde a radiação ultravioleta é fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio sem eletrodos, ativada por microondas, com potência de 120 W/cm. O sistema de espelhos do conjunto de irradiação tem simetria elíptica com um foco na lâmpada e outro em um tubo de quartzo, contendo atmosfera de nitrogênio, no qual a fibra passa. A atmosfera de nitrogênio auxilia a cura do composto pela ausência do oxigênio e também reduz a formação do ozona.

A posição da fibra no interior do revestimento é monitorada em dois eixos perpendiculares, pela observação visual da interferência sofrida em feixes de laser He-Ne, após passagem pela fibra revestida. O acompanhamento do diâmetro do revestimento é feito por dois feixes de laser He-Ne perpendiculares entre si, sem o controle automático.

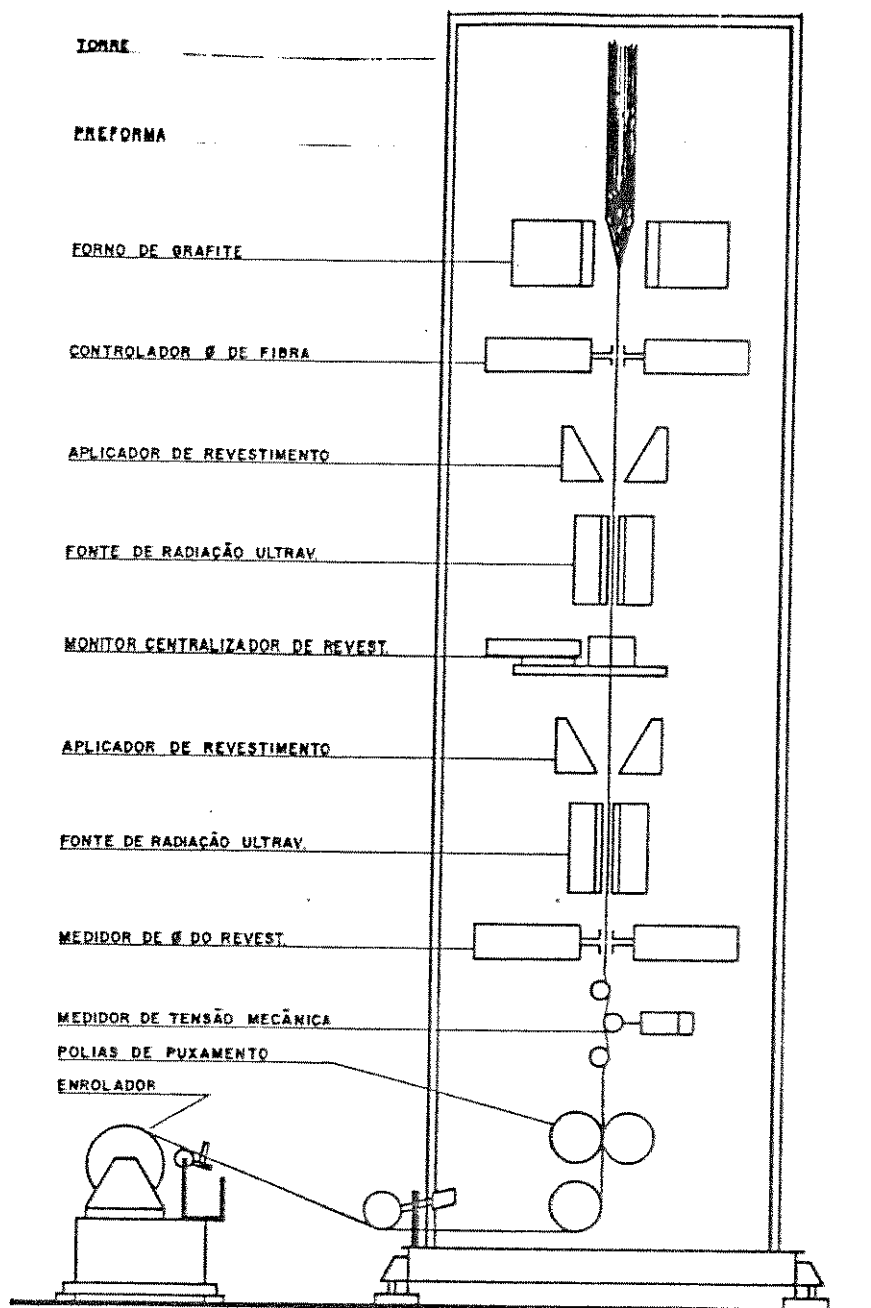


Figura 1.4: SISTEMA DE PUXAMENTO E REVESTIMENTO DE FIBRAS ÓPTICAS.

Um sistema de exaustão atua no aplicador do revestimento, na lâmpada de ultravioleta e no enrolador da fibra revestida, eliminando principalmente vapores dos componentes mais voláteis do revestimento e o ozônio gerado pela radiação ultravioleta. A tensão de tração da preforma no forno e da fibra no aplicador de revestimento é monitorada por um medidor de tensão colocado acima das polias de puxamento. As fibras com comprimento de 4 km (CPqD) a

40 km (indústria) são enroladas a baixa tensão (~ 30 gf) em tambores de poliestireno expandido revestidos com espuma de poliuretano e seguem para a caracterização de suas propriedades ópticas, dimensionais e mecânicas.

1.3.2.3 PROPRIEDADES DA FIBRA

O conhecimento de uma série de propriedades das fibras ópticas é muito importante para as várias áreas onde os dados medidos são usados. Ele oferece valiosa realimentação para o projetista da fibra melhorar e testar novos tipos de fibra. Ele oferece os dados que o projetista de sistemas precisa para calcular os parâmetros para um sistema de transmissão e finalmente ele permite a checagem durante o processo de fabricação, assegurando a uniformidade e qualidade das fibras produzidas. As medidas têm acompanhado a evolução das fibras, com o surgimento de novas propriedades de interesse e com ganhos na precisão das técnicas e montagens experimentais.

As medidas podem ser agrupadas em classes e a mais importante delas é a classe das medidas de transmissão, que refere-se às propriedades ópticas da fibra tais como atenuação óptica espectral, largura de banda e dispersão óptica do sinal transmitido. Outra classe importante é a das medidas geométricas que refere-se às propriedades físicas tais como perfil radial do índice de refração, diâmetro do núcleo ou campo modal, diâmetro da casca e do revestimento, concentricidade e circularidade das diferentes regiões. Estas medidas são fundamentais para a compatibilidade entre fibras, condição básica para que estas sejam emendadas sem degradação do sinal transmitido. Estas propriedades são abordadas nos seus mais diferentes aspectos na literatura [17,27,28] e não serão objeto de discussão neste trabalho, visto que não são diretamente afetadas pelo assunto em questão.

A terceira classe é a das medidas de resistência mecânica, que refere-se à durabilidade da fibra. Os requisitos mecânicos necessários para um projeto de cabo óptico são mais facilmente obtidos se a fibra é forte e não irá romper-se durante seu tempo de operação. Para obter-se uma fibra forte é necessário entender a resistência mecânica e a fadiga de materiais vítreos, inclusive os efeitos da umidade relativa, temperatura e outras condições ambientais [29]. Esta classe de propriedades está diretamente relacionada com este estudo.

1.3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FIBRAS ÓPTICAS

As propriedades mecânicas das fibras ópticas de sílica podem ser quantificadas estatisticamente por ensaios destrutivos de resistência à tração e por ensaios não destrutivos de tensão mecânica constante (baixas tensões).

No primeiro tipo de ensaio, a alta proteção mecânica da fibra é indicada por baixa probabilidade de ruptura de fibras para altas tensões, descritas em curvas de probabilidade acumulada de ruptura (curva de Weibull) [30]. A curva de Weibull é um gráfico estatístico adequado para representar a resistência mecânica de materiais frágeis, onde os valores podem variar por algumas ordens de grandeza e indica a probabilidade acumulada de ruptura versus força, tensão ou tempo de ruptura.

No segundo tipo de ensaio, a alta proteção mecânica é indicada por longos comprimentos de fibra que sobrevivem à aplicação de baixas tensões mecânicas com tempo de ensaio de um segundo, no denominado TMC – ensaio de tensão mecânica constante (“Proof Test”). Este ensaio garante a confiabilidade a longo prazo [31].

1.4 REVESTIMENTOS PARA FIBRAS ÓPTICAS

1.4.1 REQUISITOS E ATRIBUTOS

O revestimento é um componente indissociável das fibras ópticas e é projetado para preservar suas propriedades intrínsecas, principalmente as propriedades ópticas e a resistência mecânica contra o efeito deletério de agentes externos. Estes agentes podem ser divididos em dois grupos, de acordo com sua ação sobre as propriedades da fibra [32].

- tensões mecânicas aplicadas radialmente à fibra, causando microcurvaturas na interface núcleo-casca, que aumentam a atenuação óptica;
- ataques químicos ou abrasivos à superfície da fibra, causando falhas microscópicas que resultam em ruptura da fibra após determinado período de tempo.

Várias propriedades do revestimento têm impacto sobre as condições de aplicação do revestimento à fibra, seu processamento durante e após a fabricação e sua utilização em sistemas comerciais de transmissão. Os requisitos mais importantes dos revestimentos e seu impacto na fibra são resumidos por KAR [33] e mostrados na Tabela 1.

Tabela 1.1: IMPACTO DAS PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO.

PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO	IMPACTO NA FIBRA
ÍNDICE DE REFRAÇÃO	ELIMINAÇÃO DE MODOS MONITORAÇÃO DA CONCENTRICIDADE
VISCOSIDADE	PROCESSABILIDADE
TENSÃO SUPERFICIAL	PROCESSABILIDADE
PARTÍCULAS CONTAMINANTES (NÚMERO E TAMANHO)	PROCESSABILIDADE RESISTÊNCIA MECÂNICA
EVOLUÇÃO DE GASES	PROCESSABILIDADE EFEITO DE HIDROGÊNIO
TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA	DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA
COEFICIENTE DE ATRITO	DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA COMPATIBILIDADE ENTRE REVESTIMENTOS
MÓDULO DE ELASTICIDADE	PROTEÇÃO CONTRA MICROCURVATURAS RESISTÊNCIA À ABRASÃO
COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA	DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA
UMIDADE DE EQUILÍBRIO	ENVELHECIMENTO
RESISTÊNCIA QUÍMICA	ENVELHECIMENTO
RESISTÊNCIA À ALTA TEMPERATURA	PROCESSABILIDADE ENVELHECIMENTO
VELOCIDADE DE CURA	ECONOMICIDADE
ADESÃO AO VIDRO	RESISTÊNCIA MECÂNICA REMOVIBILIDADE DO REVESTIMENTO

De acordo com o autor, a experiência nesta área indica que todos os parâmetros não podem ser obtidos em um único material e que alguns requisitos são conflitantes. O desafio está em seleccionar adequadamente as propriedades dos materiais, sua configuração, método de aplicação, assim como o projeto de cabo óptico de modo a satisfazer as necessidades do usuário final.

Um requisito básico é que o revestimento possa ser aplicado sem danificar a superfície vítrea, o que implica em uso de líquido com viscosidade baixa ou moderada (500 a 5000 mPa.s). Líquidos de baixa viscosidade não só facilitam a aplicação ao vidro mas também permitem a filtração para remover partículas, principalmente com dimensões acima de 0,5 microns, que

podem danificar a superfície do vidro. Outro requisito básico é a rápida solidificação do revestimento, visto que logo após sua aplicação à fibra, já deve oferecer proteção contra danos causados pelo contato com as polias do puxador da torre de puxamento.

1.4.2 MATERIAIS E CONFIGURAÇÕES

No início do desenvolvimento de revestimentos para fibras ópticas, os maiores esforços foram direcionados para a preservação da integridade física da fibra pois estas, sem revestimento, apresentam duração de poucas horas quando expostas ao ambiente. Os primeiros materiais amplamente usados foram termoplásticos de alto módulo de elasticidade, extrudados ou aplicados em solução, tais como poli (etileno – tetrafluoretileno) e poli (fluoreto de vinilideno – tetrafluoretileno), em camada única com espessura em torno de 10 a 50 microns. Na etapa seguinte, revestimentos amortecedores foram desenvolvidos para melhorar a proteção contra forças radiais e a dependência da temperatura. Revestimentos compostos formados por um revestimento primário de baixo módulo de elasticidade (macio) e um revestimento secundário de alto módulo de elasticidade (rígido) foram sugeridos por GLODGE [34] como a configuração mais adequada para proteção contra microcurvaturas.

Elastômeros de silicone termicamente curados, tais como polidimetilsiloxano ou poli(metilsiloxano – fenilsiloxano) com baixo módulo de elasticidade (< 10 MPa) e baixa temperatura de transição vítrea (< -50 °C) mostraram-se excelentes materiais para revestimento primário, quando usados em conjunto com revestimentos secundários de poliamidas extrudados, principalmente poliamida-12 (náilon 12). Fibras revestidas com silicone – náilon 12 mostram baixa dependência da temperatura até -60 °C e boa resistência a esforços laterais de até dezenas de kgf/mm [33]. Estes materiais foram usados extensivamente principalmente no Japão e inclusive no Brasil. Contudo apresentam certas características inadequadas para fibras de geração mais recente, principalmente as seguintes:

- a evolução de hidrogênio molecular devido à hidrólise de grupos SiH, o qual após difusão no vidro, resulta em aumento da atenuação óptica;
- baixa velocidade de cura, limitando a velocidade de puxamento da fibra a 1-2 m/s, incompatível com processos de alta produtividade.

Compostos fotocuráveis (acrilatos), isto é, com cura ativada por exposição à radiação ultravioleta, foram propostos em meados da década de 70 por pesquisadores do Bell Labs [35]. Desde então, o contínuo desenvolvimento destes materiais resultou na sua constante adaptação aos requisitos para revestimento de fibra e estes materiais são os mais utilizados atualmente

[23,33]. Estes materiais podem ser formulados com baixo módulo de elasticidade e baixa temperatura de transição vítrea para revestimento primário assim como com alto módulo de elasticidade e alta temperatura de transição vítrea para revestimento secundário. Materiais com módulo de elasticidade de médio a alto também são usados em camada única. Suas principais vantagens sobre o conjunto silicone – poliamida são:

- baixa evolução de hidrogênio molecular (até 10^{-3} da quantidade gerada por silicones);
- alta velocidade de cura, permitindo o puxamento da fibra a mais de 10 m/s;
- tempo de armazenamento acima de 6 meses (sistema de um componente, pode ser armazenado pronto para uso).

O número de camadas de revestimento, suas dimensões e propriedades são função das operações de manuseio e cabeamento desejadas. De modo geral são utilizados revestimentos simples ou duplos. A Figura 1.5 e a Tabela 1.2 [19,32,33,36] mostram as principais configurações atualmente usadas.

Tabela 1.2: CONFIGURAÇÕES DE REVESTIMENTOS SIMPLES E DUPLOS USADOS EM FIBRAS ÓPTICAS DE 125 MÍCRONS.

CONFIGURAÇÃO	ACRILATO (SIMPLES)	SILICONE (DUPLO)	ACRILATO (DUPLO)	ACRILATO (DUPLO)
PRIMÁRIO DIÂMETRO (μm)	MÉDIO 250	MACIO 360	MACIO 205	MACIO 325
SECUNDÁRIO DIÂMETRO (μm)	N.A. (1)	POLIAMIDA 900	RÍGIDO 250	RÍGIDO 500
DIÂMETRO TOTAL (μm)	250	900	250	500
TENSÃO DE TMC (MIN, GPa)	0,35	0,35	0,35	0,35
TIPO DE CABEAMENTO	SOLTO	SOLIDÁRIO	SOLTO	SOLIDÁRIO

(1) Não aplicável

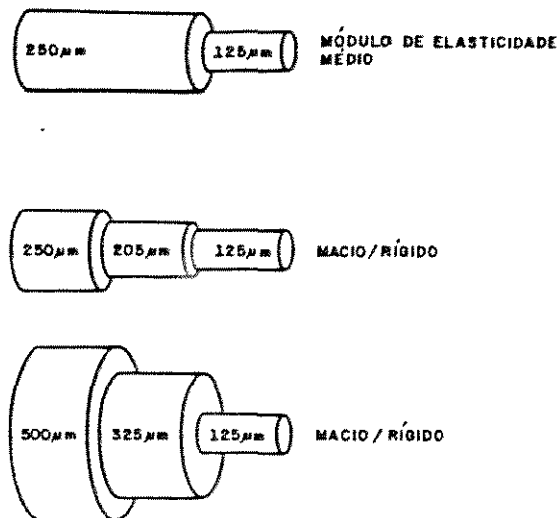


Figura 1.5: REVESTIMENTOS SIMPLES E DUPLO DE FIBRAS ÓPTICAS.

Tabela 1.3: PROPRIEDADES DE MATERIAIS PARA REVESTIMENTOS SIMPLES E DUPLO DE FIBRAS ÓPTICAS.

PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO	ACRILATO			SILICONE	POLIAMIDA
	MACIO	MÉDIO	RÍGIDO		
VISCOSIDADE DE APLICAÇÃO (P) (1)	20-40	20-40	20-40	35 - 60	N.A. (2)
TENSÃO SUPERFICIAL (dyn/cm)	20-25	20-25	20-25	20 - 25	N.A.
n_D^{25} (25 °C)	1,51 - 1,54	1,51 - 1,54	1,51 - 1,54	1,41-1,43	N.A.
ME(2,5%D) (MPa)	2 - 6	25-55	300-1000	2-3	600 - 900
TR (MPa)	2 - 5	7-11	20-40	4-10	50 - 60
DR (%)	100-200	40-50	10-20	50 - 200	200 - 300
DUREZA SHORE A SHORE D	50-60	50-70	50-70	30 - 50	70 - 80
Tg (°C) (3)	- 25 (max)	40 (max)	50 (min)	- 40 (max)	55 (min)
AGENTES DE INCHAMENTO	ACETONA, DICLOROMETANO			XIOL	N.A.

(1) 1 P = 100 mPa.s

(2) Não aplicável

(3) ATM - Análise termomecânica

A Tabela 1.3 [37,38,39] apresenta algumas propriedades dos materiais mais empregados. A classificação usual dos revestimentos em macio, médio (ou intermediário) e rígido é apresentada na literatura com base nas propriedades mecânicas, principalmente o módulo de elasticidade em tração para pequenas deformações, geralmente 2,5% [19,32,36,37].

1.4.3 REVESTIMENTOS ESPECIAIS

Fibras recobertas com revestimentos poliméricos não fornecem proteção absoluta contra difusão de umidade e a consequente corrosão sob tensão no vidro, o que pode ser crítico para algumas aplicações especiais tais como cabos ópticos submarinos e sensores a fibra ou para ambientes mais agressivos como de alta umidade, de altas temperaturas ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou quando as fibras são bobinadas com tensão em cilindros de pequenos diâmetros. Para estas aplicações, é necessário uma proteção quase que absoluta e têm sido investigados diferentes materiais na busca de um revestimento hermético que torne a fibra altamente imune às influências do ambiente, principalmente a umidade, sem contudo afetar as suas propriedades ópticas.

Três tipos de revestimentos têm sido investigados: revestimentos metálicos tais como alumínio, estanho e índio; revestimentos cerâmicos tais como oxinitrito de silício e carbetto de silício e finalmente revestimentos de carbono. Metais são dúcteis e podem sofrer deformação elástica e plástica sob tensão aplicada, mas são de difícil controle da concentricidade e causam aumento na atenuação. Revestimentos cerâmicos são materiais frágeis e apresentam ruptura à menor deformação que a sílica, em pontos que tornam-se concentradores de tensão, geralmente resultando em redução da resistência à tração média das fibras. Recentemente, revestimentos de carbono amorfo têm sido apresentados como de menor módulo que os cerâmicos e sem reduzir a tensão média de ruptura da fibra. Tais revestimentos são descritos como particularmente adequados para ambientes severos (umidade, temperatura) mas encontram-se em estágio inicial de desenvolvimento [23,40].

Revestimentos cerâmicos e de carbono têm sido aplicados por reação química em fase de vapor ("CVD – Chemical Vapor Deposition") com sucesso na forma de finas camadas (30 – 50 nm) depositadas na superfície da fibra, antes da aplicação do revestimento orgânico. A Tabela 1.4 mostra alguns revestimentos herméticos citados na literatura [40], sendo a resistência média a tensão para 50% de probabilidade acumulada de ruptura (curva de Weibull) e o fator de corrosão por tensão uma medida da susceptibilidade à fadiga do material vítreo.

Tabela 1.4: REVESTIMENTOS HERMÉTICOS.

MATERIAL DE REVESTIMENTO	RESISTÊNCIA MÉDIA (GPa)	FATOR DE CORROSÃO POR TENSÃO
Al	6,3	-
In	3,5	32
SiON	2,8	100
C	4,4	24
C - SiON	2,4	70
SiC	3,2	90
TiC	2,8	95
C - TiC	3,3	90
C	3,5	110
C	4,2	200

Um revestimento polimérico que proporciona a fibras monomodo uma série de características típicas de revestimentos herméticos foi proposta por SKUTNIK e colaboradores [41]. De acordo com os autores, uma fina camada (5 a 10 microns) de um revestimento fotocurável rígido e altamente adesivo à superfície da sílica, colocado antes da aplicação do revestimento convencional de 250 microns, proporciona à fibra características de excelente resistência mecânica e excepcional comportamento de fadiga inclusive em água. Este efeito é associado à capacidade do revestimento de ligar-se covalentemente à sílica, cicatrizando as falhas superficiais e apassivando a superfície vítrea. Os autores também enfatizam a baixa absorção de água e a baixa permeabilidade a vapor de água do revestimento.

Conforme enfatizado por KAR [33], os revestimentos para fibras ópticas constituem-se em área ativa de pesquisa e desenvolvimento. Alguns desafios básicos envolvem o desenvolvimento de materiais que satisfaçam necessidades adicionais além de preservar a resistência mecânica e as propriedades ópticas das fibras. Por exemplo, materiais com cura rápida e insensíveis a microcurvaturas são essenciais para a proteção de cabos ópticos de baixo custo para aplicação das comunicações ópticas em áreas mais próximas do assinante dos serviços de transmissão.

1.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA DE VIDROS E FIBRAS

1.5.1 CONCEITOS BÁSICOS

O vidro pode ser definido como um material de alta resistência à tração, elástico e frágil. A resistência à tração teórica, calculada a partir das forças de coesão das moléculas individuais [29] pode ser expressa por:

$$\sigma_t^2 = 2 \gamma E / 8d \quad (1)$$

onde γ é a energia superficial do material, E é o módulo de Young e d é a distância interatômica. Para ligações Si-O, a resistência teórica é de 18 GPa. Contudo, a mais alta resistência à tração que pode ser obtida na prática, em fibras de sílica cuidadosamente protegidas, é da ordem de 5,5 GPa [32].

Devido ao caráter frágil do vidro, a resistência à tração prática é atingida quando a resistência máxima é excedida em alguma parte da estrutura do material, tornando-a desta forma dependente das micro-heterogeneidades. A existência de micro-heterogeneidades no vidro reduz sua resistência mecânica, desde que a ausência de um mecanismo de deformação plástica que permitisse a relaxação das tensões, resulta em concentração de tensões em pontos no interior ou na superfície do vidro, a partir dos quais ocorre sua ruptura com valores de tensão bem abaixo do previsto. A teoria mais aceita para explicar este processo é a de que vidros têm falhas que propagam-se em determinadas condições até atingir uma dimensão crítica na qual ocorre a fratura do material.

O modelo clássico para representação destas falhas é o modelo de GRIFFITH para fraturas de materiais frágeis, que assume as falhas como trincas superficiais estreitas com pequeno raio de curvatura nas suas extremidades, onde ocorre a concentração de tensão. Assumindo-se que as trincas são retas e possuem secção transversal elíptica conforme mostrado na Figura 1.6, pode-se calcular a tensão na extremidade da trinca σ_{fe} de acordo com a equação 2, conhecida como equação de GRIFFITH.

$$\sigma_{fe}^2 = 2E \gamma / \pi a \quad (2)$$

onde a é a profundidade da trinca (metade do semi-eixo maior da elipse) [29].

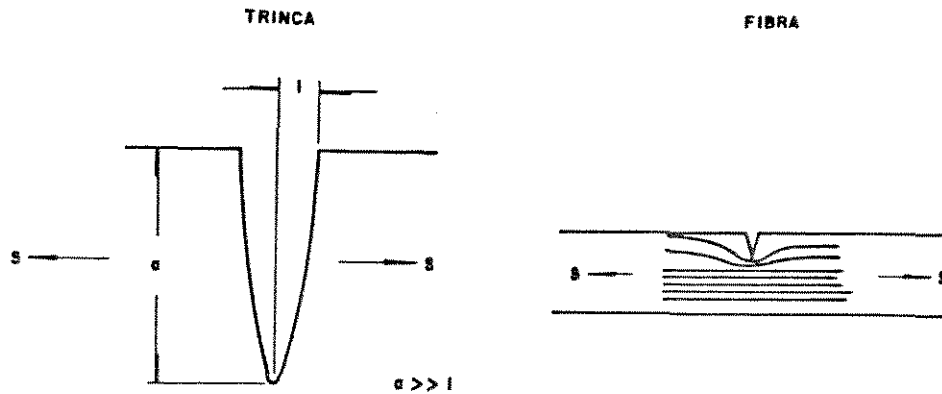


Figura 1.6: GEOMETRIA DA TRINCA ELÍPTICA (GRIFFITH).

Tais falhas apresentam um crescimento nas suas dimensões ao longo do tempo, principalmente quando o material está submetido a esforços de tração (mesmo de pequena magnitude) e em presença de água. Este efeito é denominado fadiga e o modelo mais usado para explicar este crescimento estabelece que a fratura ocorre quando o fator de intensidade de tensão atinge um valor crítico (constante para cada material). Este fator é calculado a partir da teoria da elasticidade linear, considerando-se os diferentes modos de aplicação das tensões em relação à geometria da trinca. Para fibras considerou-se como predominante o modo 1, no qual as tensões são aplicadas axialmente à fibra que contém trincas superficiais, perpendiculares à sua superfície. Neste modo, o valor crítico do fator de intensidade de tensão K_{1c} é definido de acordo com a equação 3 [42].

$$K_{1c} = S_f Y a_c^{1/2} \quad (3)$$

onde S_f é a resistência mecânica de fratura, a_c é o comprimento crítico da trinca e Y uma constante geométrica.

Desta forma, quanto maior a trinca menor a tensão S necessária para a fratura do vidro. A natureza estatística da resistência mecânica observada em fibras de vidro pode ser assim entendida em termos de distribuição aleatória de trincas superficiais com diferentes dimensões, com a maior trinca em um dado comprimento de fibra, levando à sua fratura.

De acordo com PINTO [42], K_{1c} pode ser obtido considerando-se $\gamma = 4,42 \text{ N/m}$ (300 °K) e $E = 7,21 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$. Desta forma, $K_{1c} = (2E \gamma)^{1/2} = 0,80 \times 10^6 \text{ N/m}^{3/2}$.

A equação (3) permite então relacionar o comprimento crítico da trinca com a resistência mecânica de fratura de acordo com a equação (4) do qual é obtida a curva apresentada na Figura 1.7.

$$a_c = 0,64 (K_{Ic} / S_f)^2 \quad (4)$$

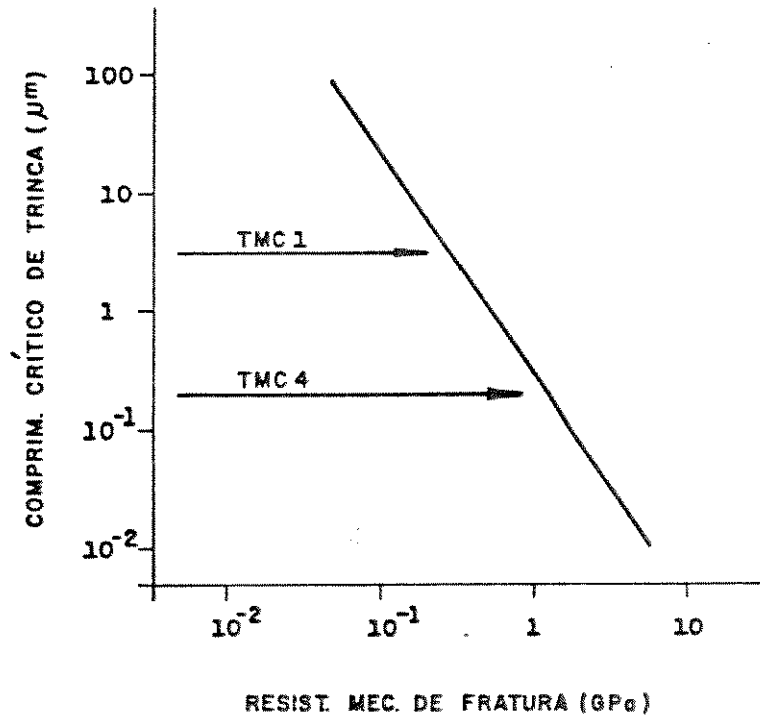


Figura 1.7: COMPRIMENTO CRÍTICO DA TRINCA VERSUS RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FRATURA.

Alguns valores de maior interesse estão mostrados na Tabela 1.5.

Tabela 1.5: VALORES DE INTERESSE PARA a_c .

RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FRATURA (GPa)	COMPRIMENTO CRÍTICO DA TRINCA (μm)	INTERESSE
0,35	3,30	TMC 1
0,70	0,83	TMC 2
1,05	0,37	TMC 3
1,40	0,20	TMC 4
5,50	0,01	RMR
18,00	0,001	RMT

Os valores de TMC 1 a TMC 4 são os usados para o ensaio de tensão mecânica constante de acordo com o uso pretendido para a fibra. TMC 1 é o nível do ensaio aplicado para fibra para uso em telecomunicações e TMC 4 o nível para fibras de uso em sistemas de alta confiabilidade tais como cabos submarinos e aplicações militares. Destes dados conclui-se que as dimensões máximas de trincas permissíveis são respectivamente 3,30 e 0,20 microns. A tabela indica também os valores para as resistências máximas real (RMR) e teórica (RMT) citados na literatura [29,32] e verifica-se que fibras de sílica cuidadosamente produzidas apresentam trincas com comprimento máximo de 0,01 microns e que seriam necessárias trincas de comprimento máximo de 8 distâncias interatômicas para a produção de fibras com resistência mecânica próxima à prevista a partir das forças de coesão das moléculas individuais.

Para as fibras de sílica utilizadas em telecomunicações, a ocorrência de trincas na superfície do vidro é geralmente associada a condições inadequadas de controle ou processamento dos materiais envolvidos. BLYLER [32] descreve os principais controles necessários para redução do número e dimensão das trincas:

- uso de preformas livres de trincas;
- manutenção de ambiente limpo no forno de puxamento;
- uso de temperatura suficientemente alta no forno de puxamento (viscosidade do vidro suficientemente alta);
- manutenção de ambiente limpo no puxamento;
- uso de material de revestimento e técnica de aplicação adequadas.

A adequação do revestimento, de acordo com o autor, envolve a ausência de dano na superfície do vidro durante a aplicação e a qualidade do revestimento aplicado. Os fatores de qualidade do revestimento que afetam a resistência mecânica de fibras são:

- concentricidade do revestimento: espessuras variáveis podem facilitar a abrasão durante o manuseio;
- aplicação incompleta: instabilidades no fluxo podem resultar em secções não revestidas;
- integridade mecânica do revestimento: propriedades mecânicas inadequadas podem facilitar o acesso de agentes externos à fibra;
- partículas contaminantes no revestimento: podem causar trincas por abrasão durante ou após a fabricação.

A adesão do revestimento à superfície tem sido proposta como condição suficiente para compensar parcialmente os defeitos superficiais do vidro [10,41].

1.5.2 SUPERFÍCIE DE SÍLICA

De acordo com ILER [43], a principal característica da superfície siloxana (SiOSi) da sílica é que a sua valência residual reage com água de forma que, em temperaturas normais, a superfície torna-se coberta de grupos silanóis (SiOH) [1]. Devido ao caráter ácido da superfície de sílica ($\text{IEPS} = 2.2$), o mecanismo desta reação envolve o ataque nucleofílico das ligações siloxano por moléculas de água conforme mostrado na Figura 1.8.[44].

[1] O conceito de valência residual, proposto por HABER considera que os átomos da superfície de um sólido estão parcialmente saturados no seu lado mais interno à superfície e possuem valências residuais no seu lado mais externo. LANGMUIR associou às valências residuais a capacidade de absorção de átomos ou moléculas externas à superfície do sólido.[43]

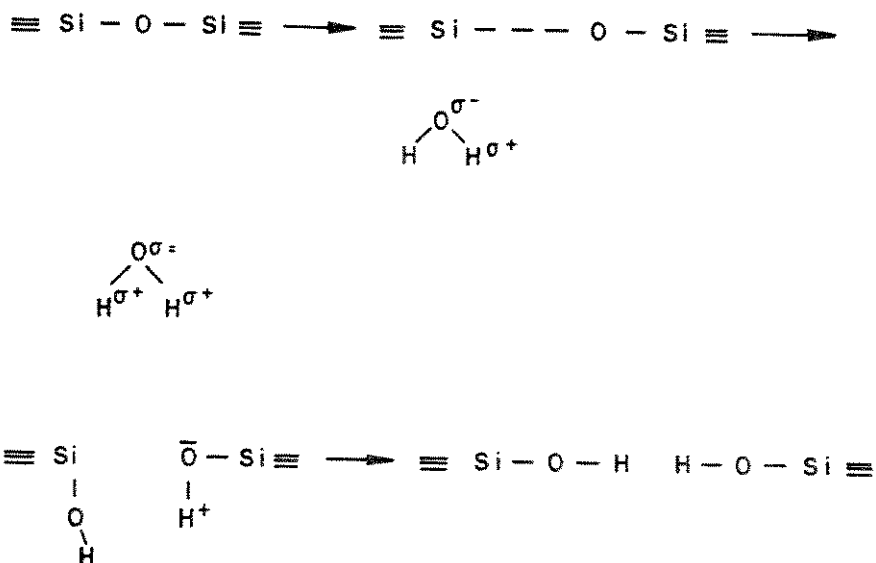
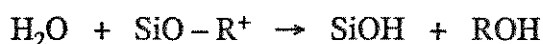


Figura 1.8: HIDRÓLISE DAS LIGAÇÕES SILOXANO.

Medidas de absorção no infravermelho indicam que o número de grupos hidroxílicos por unidade de área de superfície depende de uma série de fatores incluindo a composição do óxido, o tipo e a quantidade de impurezas, a história térmica e o tempo e a temperatura de exposição ao vapor de água. A densidade máxima de grupos hidroxílicos na superfície da sílica ocorre quando cada átomo de silício possui um grupo OH, pois não existe evidência real de grupos $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ou $-\text{Si}(\text{OH})_3$ e esta densidade máxima foi medida como 4,6 OH por nm^2 [43].

No caso de vidros compostos, outros formadores de vidro fornecem sítios para formação de grupos hidroxílicos. De acordo com KAO [29], um cátion monovalente R num vidro silicato sofre reação de substituição com água conforme mostrado a seguir.



A superfície siloxana é essencialmente hidrofóbica, ao contrário do caráter hidrofílico dos grupos hidroxílicos. A absorção de água molecular ocorre a partir dos sítios hidroxilados e a superfície da sílica torna-se coberta de várias monocamadas de água molecular. A reação de

hidroxilação é reversível e com o aumento da temperatura os grupos hidroxílicos condensam-se para formar ligações siloxano, liberando água. Desta forma, sílica completamente hidroxilada apresenta redução da densidade para 1 OH nm^2 se aquecida a 800°C . Fibras de sílica recém-puxadas apresentam baixa densidade de grupos hidroxílicos, mas se não adequadamente protegidas, a hidroxilação acontece espontaneamente [44].

Estudos em fibras de sílica não revestidas indicaram que a rehidroxilação da superfície anidra é seguida rapidamente pela adsorção de água molecular na superfície de silanol recém formada. Quão maior a temperatura de desidroxilação, mais lenta é a rehidratação pois os sítios de nucleação tornam-se mais raros a temperaturas mais elevadas [43]. A presença de água molecular fisicamente adsorvida é indicada pela presença de largas bandas de absorção nas regiões de 3450 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} . Mesmo com a redução da umidade do ambiente, é virtualmente impossível remover as últimas monocamadas de água adsorvidas, o que só pode ser feito pelo aquecimento a altas temperaturas [44]. A presença de grupos silanol na sílica vítrea parece ser de dois tipos de configuração: vicinal e isolado, conforme a Figura 1.9 [42].

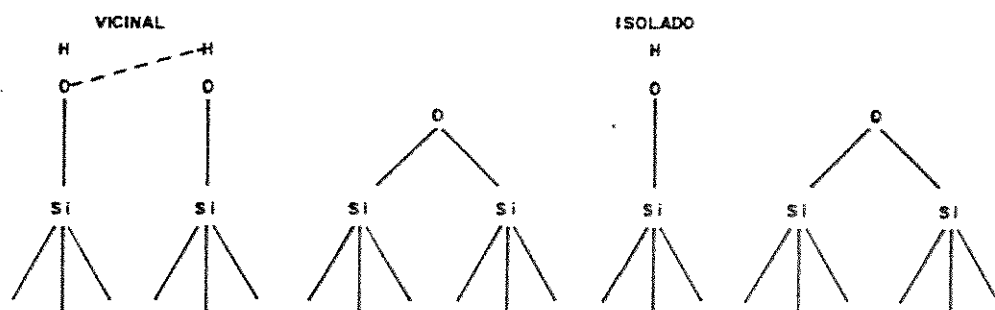


Figura 1.9: CONFIGURAÇÕES DE GRUPO SILANOL NA SÍLICA VÍTREA.

De acordo com ANDERSON, em uma superfície hidroxilada e com água adsorvida, os grupos SiOH podem estar ligados ou não a moléculas de H_2O e estas podem estar ligadas a um único grupo SiOH ou podem formar agregados ligados por pontes de hidrogênio. A Figura 1.10 [42] esquematiza as formas da adsorção de água molecular por grupos silanóis. O fenômeno de enfraquecimento das fibras de sílica é atribuído a estas reações entre a sílica e a água adsorvida. Reações sucessivas levam à formação e/ou crescimento de trincas superficiais conforme mostrado na Figura 1.11 [45].

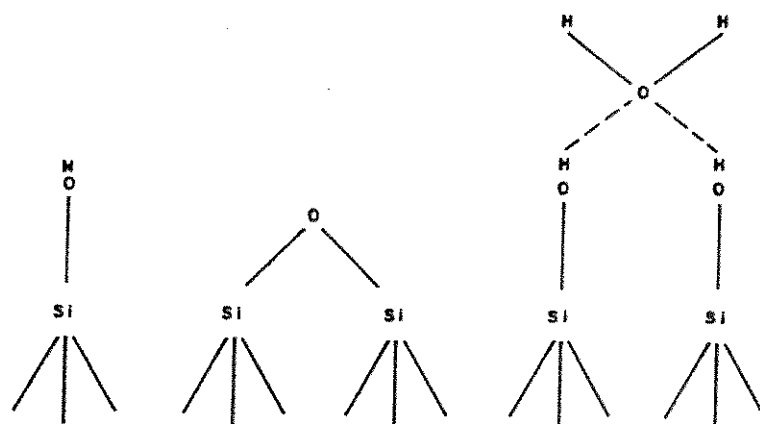


Figura 1.10: ADSORÇÃO DE ÁGUA MOLECULAR POR GRUPO SILANOL.

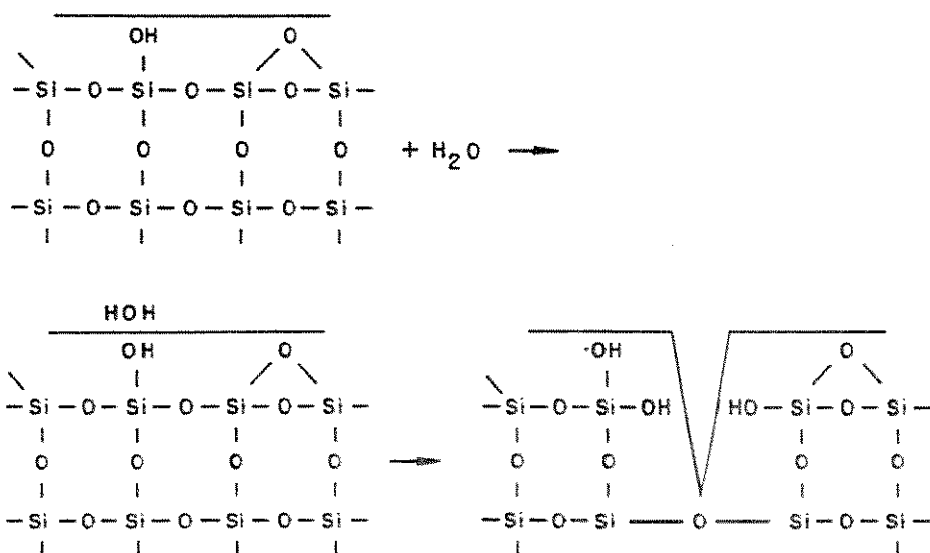


Figura 1.11: FORMAÇÃO DE TRINCA EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA.

A presença de esforços de tração facilita o rompimento das ligações Si-O-Si, principalmente nas extremidades das trincas, devido à concentração de tensões. Este mecanismo foi chamado por GURNEY (1947) de corrosão sob tensão da superfície vítrea [45]. A teoria de HILLIG e CHARLES para o crescimento das trincas (citado em 1.5.1) foi elaborada a partir da taxa da reação química entre os íons OH^- e a ligação Si-O-Si, considerando o efeito da tensão aplicada [29].

Outro aspecto de interesse da superfície de sílica é a energia de superfície. De acordo com ILLER [43] os valores da Tabela 1.6 foram obtidos do calor de dissolução de amostras de sílica em misturas de HNO_3 - HF a 23 °C. A hidroxilação da superfície reduz sua energia total

(entalpia) e a energia da superfície pura de silanol, isto é, totalmente hidroxilada, é pouco maior que a energia total de superfície da água que é de 118,5 ergs/cm² a 25 °C. Para a tensão superficial da sílica amorfa é atribuído o valor de 275 ergs/cm² e para a energia interfacial entre a sílica amorfa e a água, o valor dado é da ordem de 50 a 100 ergs/cm².

Tabela 1.6: ENERGIA TOTAL DE SUPERFÍCIE DA SÍLICA.

ESTADO DE HIDROXILAÇÃO	ENERGIA (ergs/cm ²)
SUPERFÍCIE SILOXANA PURA	259 +/- 3
SUPERFÍCIE SILANOL PURA	129 +/- 8
CALOR DE HIDRATAÇÃO	130 +/- 7

1.6 INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA

Fibras ópticas de sílica são protegidas com revestimentos orgânicos (geralmente) para preservar as características mecânicas da fibra recém-puxada. A aplicação do revestimento imediatamente após o puxamento da fibra e sua rápida solidificação proporcionam proteção em curtíssimo prazo contra trincas superficiais formadas pelo contato com superfícies sólidas ou pelo ataque de contaminantes do ambiente, principalmente vapor de água.

Trincas de dimensões em torno de 1 micron são produzidas pelo contato da fibra com qualquer superfície sólida podendo reduzir sua resistência mecânica à tração por um fator de 10 [32]. A presença de partículas sólidas no composto (líquido) do revestimento ou coletadas na superfície da fibra antes da sua proteção, resulta em trincas por vários mecanismos (abrasão, denteação, etc) e em condições ambientais complementares (dilatação térmica diferencial dos materiais, aplicação de esforços axiais ou radiais, etc). A manutenção de ambiente limpo entre o forno de puxamento e o aplicador de revestimento, assim como a filtragem do composto para remoção de partículas com dimensões acima de 0,5 microns têm se mostrado imprescindíveis para evitar este tipo de redução das propriedades mecânicas da fibra [10,19,32,36]. A Figura 1.12 [32] mostra curvas de distribuição de resistência à tração (curvas de Weibull) de fibras fabricadas sob condições intensionalmente alteradas. Pode ser notado o efeito catastrófico de contaminantes no ambiente de puxamento (inclui contaminantes no revestimento).

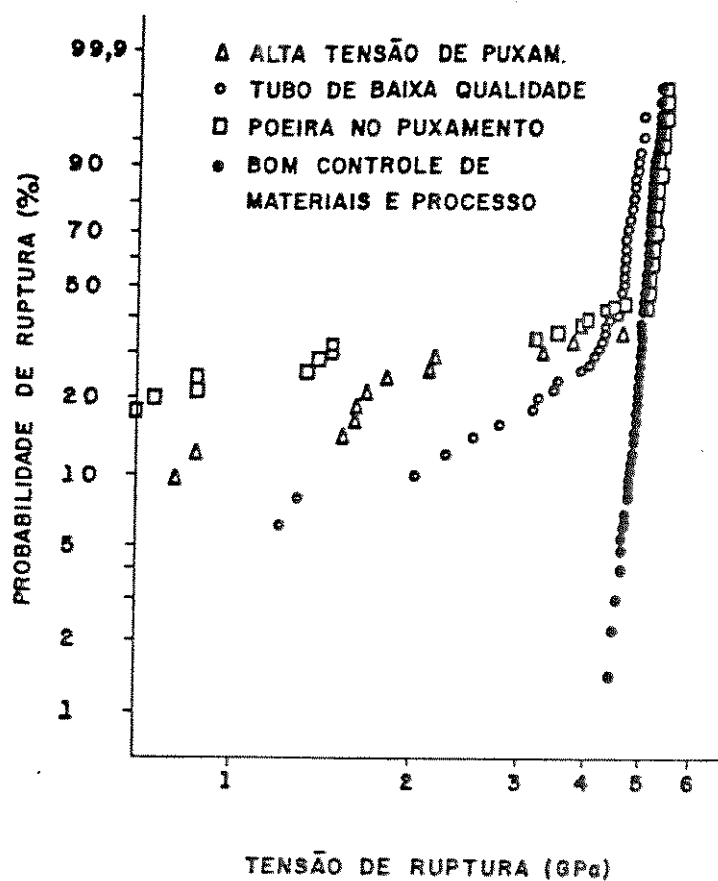


Figura 1.12: EFEITO DE AGENTES DELETÉRIOS NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA.

Várias propriedades do revestimento podem contribuir de forma complementar para esta proteção contra trincas causadas por agentes físicos, entre elas o coeficiente de atrito, a resistência à abrasão, o módulo de elasticidade, a deformação na ruptura e a concentricidade fibra-revestimento [32,36,45,47].

Para a proteção contra ataques químicos que podem levar à formação e/ou crescimento das trincas na superfície vítrea torna-se necessário a compreensão da influência do caráter higroscópico dos materiais orgânicos, pois a água é o contaminante mais agressivo à fibra nos ambientes normais de uso. Como a superfície da sílica recém-puxada apresenta-se quase totalmente livre de água adsorvida, a permeabilidade a vapor de água e a absorção de água molecular no revestimento têm sido extensivamente analisadas quanto ao seu efeito na resistência mecânica à tração e no comportamento de fadiga de fibras ópticas de sílica com revestimentos orgânicos.

De acordo com WANG e ZUPKO [46], a presença do revestimento altera o comportamento de envelhecimento das fibras de sílica. A água adsorvida na fibra produz efeito diverso no envelhecimento de fibras sem e com revestimento. O envelhecimento de fibras de sílica não revestidas é função do teor de vapor de água da atmosfera de ensaio, mas independe da atmosfera à qual a fibra já tinha sido exposta. O envelhecimento de fibras de sílica com revestimentos orgânicos é função do teor de vapor de água tanto da atmosfera de ensaio quanto da de armazenamento prévio. A concentração de água na interface vidro-revestimento é determinada não apenas pela difusão da água através do revestimento mas também por outros processos tais como o inchamento do polímero pela água, a delaminação da camada de revestimento da superfície do vidro e o agregamento de moléculas de água na interface.

De acordo com os autores, a água na superfície continua reagindo durante a aplicação do ensaio e como o teste de resistência mecânica à tração dura apenas alguns segundos, a reação de corrosão sob tensão é muito mais sensível à água disponível na região imediatamente próxima à superfície vítrea do que a água contida no interior da camada de revestimento. A água molecular pode difundir-se rapidamente através do polímero (constante de difusão em torno de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e a redução rápida da resistência mecânica foi associada a processos de difusão, enquanto que o enfraquecimento a longo prazo foi associado à absorção de altas concentrações de água na superfície vítrea devido aos outros fatores. A natureza física ou química da interação entre a superfície vítrea e o revestimento orgânico tem efeito direto na formação ou não de alta concentração de água molecular na interface vidro-revestimento e a formação de ligações interfaciais fortes é essencial para a manutenção da resistência mecânica em ambiente úmido.

Estudos realizados por WEI [48,49] em polímeros com diferentes propriedades de absorção de água, permeabilidade a vapor de água e adesão do revestimento à superfície vítrea (Tabela 1.7) indicaram que a adesão e a absorção de água pelo polímero afetam a resistência mecânica e o tempo para ruptura das fibras.

Tabela 1.7: PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS POR WEI.

POLÍMERO	A	B	C
ADESÃO AO VIDRO (50% UR, gf/cm)	591	6	15
ABSORÇÃO DE ÁGUA, 24 h (%)	1,1	5,3	2,2
PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA (g.cm/(m ² .24h.mm Hg))	0,010	0,036	0,041
ME (2,5% D) (MPa)	232	966	54
TR (MPa)	10	35	10
DR (%)	64	13	40

O autor verificou o efeito destas propriedades a partir de estudos de fadiga estática e dinâmica. Os resultados apresentados nas Figuras 1.13 e 1.14 [48] mostram que a fadiga não é afetada pela permeabilidade pois à medida que a espessura é variada de 23 a 125 microns, esta é reduzida por um fator de 6. De acordo com o autor, este fato indica que a redução da permeabilidade a vapor de água do revestimento não é efetiva para diminuir o crescimento das trincas superficiais no vidro.

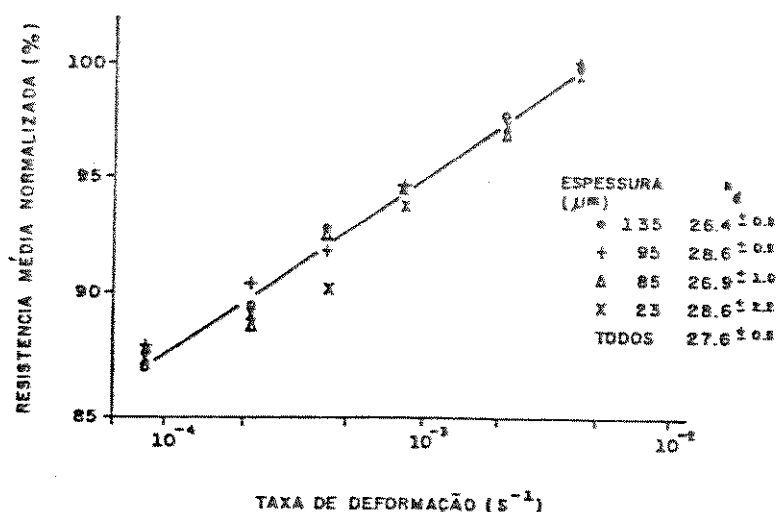


Figura 1.13: FADIGA DINÂMICA DE FIBRAS DE SÍLICA COM REVESTIMENTOS A,B,C.

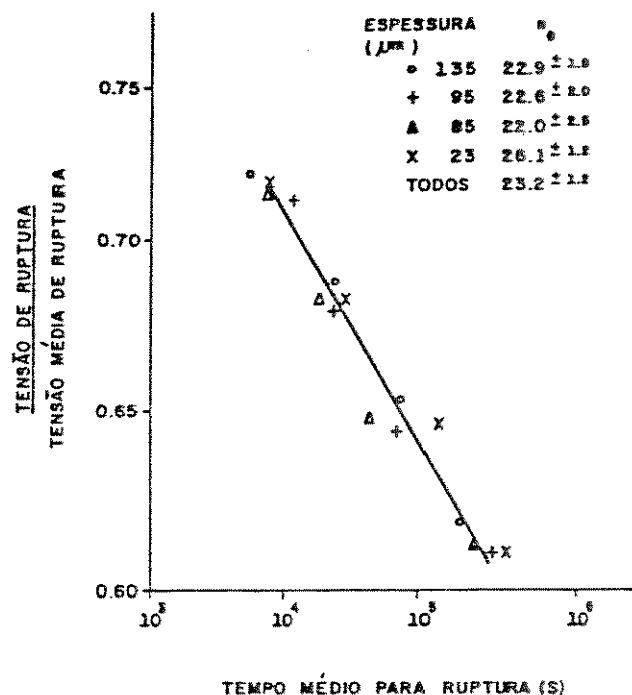


Figura 1.14: FADIGA ESTÁTICA DE FIBRAS DE SÍLICA COM REVESTIMENTOS A,B,C.

O parâmetro de fadiga estática, n_e , pode ser significativamente menor que o de fadiga dinâmica, n_d , se o revestimento tem baixa absorção de água (quão maior n_e ou n_d , maior a resistência mecânica da fibra). A resistência mecânica da fibra é alterada pela presença do revestimento e seu comportamento de absorção de água e adesão em diferentes ambientes.

A umidade do ambiente de armazenamento reduz a resistência mecânica de fibras revestidas com os três tipos de revestimento conforme observado na Figura 1.15 [48]. De acordo com os vários ensaios apresentados pelo autor, o revestimento com maior adesão e menor afinidade por água resultou em fibras de maior resistência mecânica, principalmente quanto à fadiga estática. A resistência mecânica é influenciada explicitamente pela adesão e implicitamente pelas propriedades de permeação de água no polímero de revestimento.

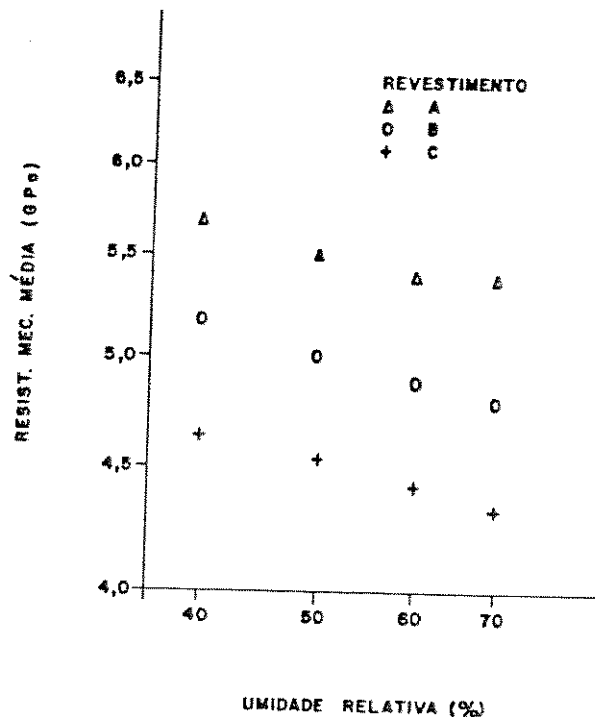


Figura 1.15: RESISTÊNCIA MECÂNICA VERSUS UMIDADE DE ARMAZENAMENTO DE FIBRAS DE SÍLICA COM REVESTIMENTOS A,B,C.

Conforme MARTIN, até o momento, a química do uretano acrilato tem se provado como a melhor escolha para a obtenção das características gerais de performance e produção necessárias para as fibras ópticas de sílica. Devido à polaridade destes materiais é improvável a absorção de água abaixo de 1% em ambientes normais [50].

A adesão do revestimento à superfície vítrea tem sido proposta como forma de reduzir o efeito de trincas superficiais e da presença de água na superfície e no revestimento. A alta adesão do revestimento e seu efeito positivo na resistência mecânica foram erroneamente associados ao módulo de elasticidade do revestimento [10,46]. De fato, materiais com alto módulo de elasticidade têm alta adesão a fibras devido ao seu alto grau de reticulação e maior encolhimento na cura e fibras revestidas com estes materiais geralmente apresentam alta resistência mecânica. Contudo, como visto em 1.4.2, estruturas otimizadas quanto à proteção óptica usam revestimentos de baixo módulo de elasticidade em contato com a superfície vítrea.

Estudo realizado por HUFF e DI MARCELLO [10] indicou que o comprimento crítico da trinca, a_c , também é função da adesão do revestimento. Fibras com revestimentos de baixo e

alto módulo de elasticidade propositalmente contaminados com partículas de diversas dimensões (0,1% em peso de Al_2O_3 com 1-3, 6-10, 12-15 e 15-20 microns) foram caracterizadas quanto à resistência mecânica à tração (curva de Weibull) e ensaio de tensão mecânica constante (TMC).

As Tabelas 1.8 e 1.9 [10] apresentam dados de TMC para fibras revestidas com revestimentos de alto e baixo módulo de elasticidade e de alta adesão.

Tabela 1.8: RUPTURAS NO ENSAIO DE TMC DE FIBRAS COM REVESTIMENTO DE ALTA ADESÃO E ALTO MÓDULO DE ELASTICIDADE.

DIÂMETRO DOS CONTAMINANTES (MÍCRONS)	TMC (RUPTURAS/Km)				
	0,35 GPa	0,50 GPa	0,70 GPa	1,05 GPa	1,40 GPa
1 - 3	0	0	0	0	0
6 - 10	0	0	16	»	-
12 - 15	0	2	20	»	-

»: RUPTURAS ESTIMADAS EM MAIS DE 500/KM.

Tabela 1.9: RUPTURAS NO ENSAIO DE TMC DE FIBRAS COM REVESTIMENTO DE ALTA ADESÃO E BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE.

DIÂMETRO DOS CONTAMINANTES (MÍCRONS)	TMC (RUPTURAS/Km)				
	0,35 GPa	0,50 GPa	0,70 GPa	1,05 GPa	1,40 GPa
1 - 3	0	0	0	0	0
6 - 10	0	0	24	»	-
12 - 15	0	12	»	-	-

»: RUPTURAS ESTIMADAS EM MAIS DE 500/KM.

Fibras com revestimentos de baixa adesão apresentam a_c conforme previsto por GRIFFITH (Tabela 1.5). Contudo, fibras com revestimento de alta adesão apresentaram a_c entre 3 – 10 microns para tensões de até 1,4 GPa (TMC 4) independente do alto (248 MPa) ou baixo (2 MPa) módulo de elasticidade do revestimento. O comportamento idêntico dos dois tipos de revestimentos independentemente do módulo de elasticidade é atribuído pelos autores à inibição do mecanismo de abrasão (paralelo ao eixo da fibra) da superfície vítrea por partículas devido à alta adesão. A distribuição unimodal da curva de Weibull de fibras com contaminantes na faixa de 1 – 3 microns (Figura 1.16) confirmou a_c maior que 3 microns.

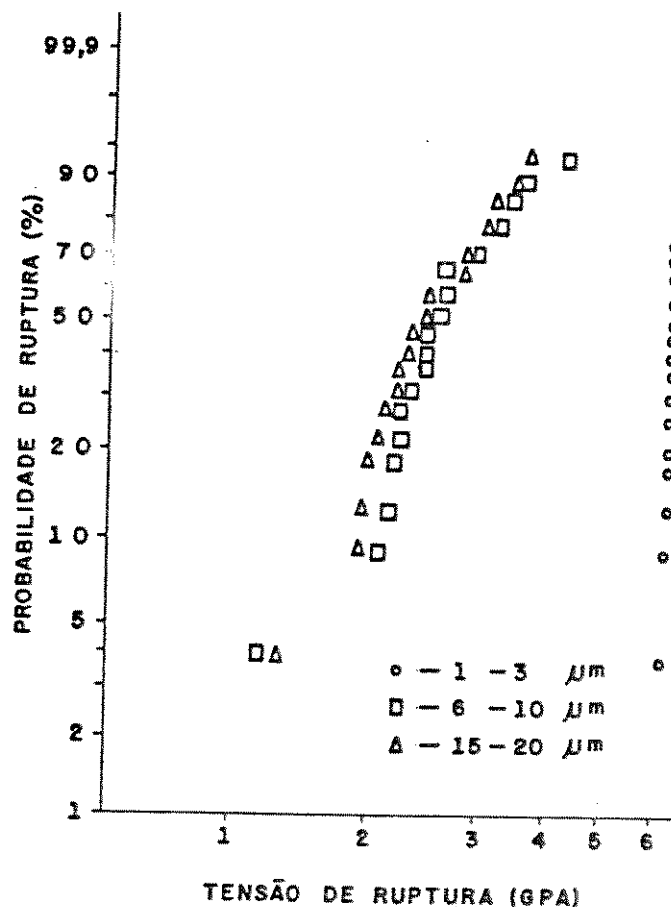


Figura 1.16: CURVA DE WEIBULL PARA FIBRAS COM REVESTIMENTO DE ALTO MÓDULO E ALTA ADESÃO.

A predominância do efeito da adesão na resistência mecânica sobre os efeitos de absorção de água e permeabilidade a vapor de água foi confirmada por WEI e SKUTNIK ^[51] que investigaram duas séries de polímeros fotocuráveis obtidas com diferentes graus de adesão (Tabela 1.10) quanto ao seu efeito em termos de fadiga dinâmica e resistência mecânica à tração.

Tabela 1.10: PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS ESTUDADOS POR WEI E SKUTNIK.

POLÍMERO	D	E
ADESÃO ENTRE PLACAS DE VIDRO (MPa)	2,8 - 9,8	2,8 - 4,3
ABSORÇÃO DE ÁGUA, 24 h (%)	0,4	8,9
PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA (g.cm/(m ² .24h.mm Hg))	0,02	0,24
ME (2,5% D) (MPa)	68	32
TR (MPa)	6,0	2,7
DR (%)	8,9	8,5

De acordo com os autores, à medida que a adesão entre placas aumenta, a resistência mecânica da fibra revestida aumenta em ambas as séries D e E, mostrando que esta correlaciona-se mais fortemente com a adesão do que com as propriedades de absorção e permeabilidade. Resultados semelhantes são descritos por SKUTNIK et al [52].

A melhoria das propriedades mecânicas pelos vários parâmetros pode ser explicada pelo mecanismo de corrosão sob tensão. Uma consequência deste modelo é que revestimentos que bloqueiam o ingresso de água molecular melhoram o comportamento de fadiga de fibras revestidas. Analogamente, minimizando a presença de água na superfície da fibra pela presença de revestimento altamente aderente, aumenta-se a resistência mecânica mesmo em ambientes úmidos. O nivelamento da adesão à superfície vítrea e na resistência mecânica de fibras cuidadosamente preparadas, conforme observado por SKUTNIK [52], pode ser entendido pela natureza química da adesão e do mecanismo de corrosão sob tensão. Trincas ou ligações estiradas não são somente sítios para corrosão sob tensão mas também os mais ativos com vistas a outras reações químicas. Com um número finito destes sítios presentes, o nivelamento pode ser esperado.

A acidez do ambiente também tem sido relacionada com a durabilidade das fibras de sílica. Conforme descrito por MATTHEWSON [53], pH ácido reduz a fadiga estática (aumenta n_e).

De acordo com MARTIN [50], o atual conhecimento combinado da indústria sugere as seguintes propriedades do revestimento como determinantes para a obtenção de fibras com alta resistência mecânica e durabilidade:

- alta adesão interfacial (preferencialmente com ligações covalentes);
- absorção de água menor que 2%;
- baixa contaminação com partículas sólidas (com dimensões abaixo de 3 microns);
- pH ácido na interface vidro-revestimento.

1.7 ADESÃO DE REVESTIMENTOS FOTOCURÁVEIS EM SUPERFÍCIES VÍTREAS

Para a boa adesão entre duas camadas existe uma necessidade primária de um bom contato entre elas. É muito importante que o revestimento tenha molhabilidade otimizada com relação ao substrato. Quando a molhabilidade é ótima, a possibilidade que o revestimento interaja física ou quimicamente com o substrato também é otimizada.

Quando os componentes da interface são colocados próximos, em contato intermolecular íntimo, a adesão é então consequência das forças de atração intermolecular entre as duas superfícies formadas que podem incluir ligações químicas (iônicas, covalentes) e secundárias (pontes de hidrogênio e van der Waals). Substratos porosos permitem também o ancoramento do revestimento. De acordo com ARMBRUSTER ^[55], os principais fatores que governam a taxa de molhabilidade são a viscosidade e a tensão superficial do revestimento (líquido), a rugosidade e a energia de superfície do substrato (sólido). A superfície do substrato pode ser classificada quanto à sua energia. Polímeros são substratos de baixa energia (menor que 100 ergs/cm²) enquanto superfícies vítreas são superfícies de alta energia (entre 500 e 5000 ergs/cm²). Todos os líquidos têm baixa energia livre de superfície e desta forma, devem molhar facilmente superfícies vítreas, resultando na diminuição da energia livre de superfície total do sistema ^[55].

O processo de fabricação de fibras ópticas de sílica restringe modificações na superfície vítrea e as formas para alterar a adesão dos revestimentos são associadas à sua compatibilização à superfície vítrea tal como ela se encontra após a saída do forno de puxamento. De modo geral, as alternativas para o aumento da adesão na interface vidro-revestimento citadas na literatura podem ser agregadas em três grandes grupos:

- a) aumento do contato entre o composto fotocurável (líquido) e a superfície vítrea;
- b) uso na formulação do composto fotocurável de grupos químicos com afinidade física e química com a estrutura química superficial do vidro;
- c) uso de agentes de acoplamento silano como ponte entre o revestimento e a superfície vítrea.

1.7.1 MOLHABILIDADE – CONCEITOS BÁSICOS

De acordo com BARTON [56] a energia livre interfacial ou tensão interfacial é o excesso de energia livre devido à existência de uma interface, onde existem forças moleculares não balanceadas. A energia livre interfacial específica é este excesso de energia livre por unidade de área de superfície e no caso de interfaces líquido-vapor ou sólido-vapor, é conhecida como energia livre específica de superfície ou tensão superficial, entendida como uma força interna que tende a reduzir a área superficial a um mínimo. As unidades da tensão superficial são J/m^2 ou N/m , contudo, devido à sua magnitude é mais conveniente o uso de miliJ/m^2 (erg/cm^2) ou miliN/m (dyn/cm).

A energia livre de superfície pode ser decomposta em suas componentes de dispersão (γ_d) e polar (γ_p). A condição ótima de molhabilidade ocorre quando as componentes polares da energia livre de superfície dos materiais são idênticas e isto é particularmente importante para materiais com energias de superfície totais comparáveis. Quando a energia livre de superfície do líquido é muito menor que a do sólido, a molhabilidade completa pode ocorrer mesmo quando as componentes polares diferem em muito.

A molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido pode ser medida experimentalmente pelo ângulo de contato. A Figura 1.17 apresenta uma visão esquemática do perfil de uma gota de um líquido espalhado sobre a superfície de um sólido e as energias livres de superfície associadas.

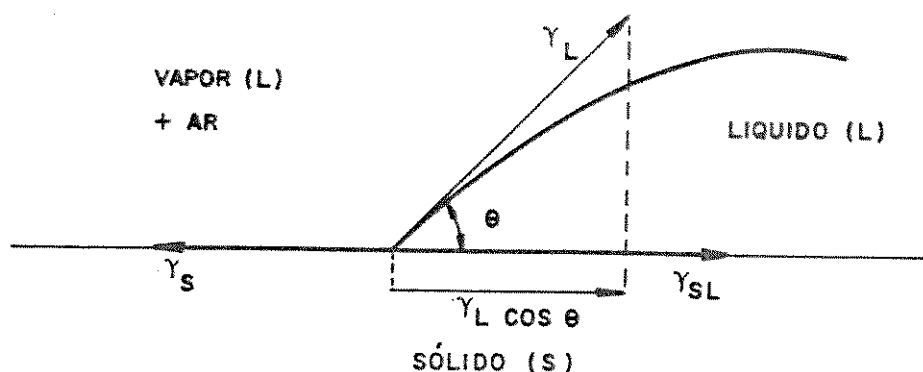


Figura 1.17: INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO: ÂNGULO DE CONTATO.

A equação de Young relaciona o ângulo de contato e a energia livre interfacial:

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

onde:

γ_L = tensão superficial do líquido L em contato com o ar ou com seu próprio vapor

Θ = ângulo de contato do líquido L espalhado na superfície do sólido S

γ_S = energia livre interfacial do sólido S sob vapor saturado do líquido L [2]

γ_{SL} = energia livre interfacial do líquido L no sólido S

O termo $\gamma_L \cos \Theta$ é a quantidade determinada experimentalmente e às vezes denominada energia livre de adesão, energia livre de molhamento ou tensão de molhamento. O ângulo de contato de um líquido em um sólido pode ser zero para molhabilidade total, pode estar entre 0 e 90° para sistemas que apresentam espalhamento e pode ser maior que 90° quando o líquido tende a retrain-se com relação ao sólido. Líquidos apresentam espalhamento quando o coeficiente de espalhamento, conforme definido abaixo, é zero ou positivo.

$$\gamma_S - \gamma_L - \gamma_{LS} \geq 0 \quad (6)$$

Desta forma a molhabilidade é favorecida por:

alta γ_S	(sólidos de alta energia livre de superfície)
baixa γ_L	(líquidos de baixa energia livre de superfície)
baixa γ_{LS}	(baixa energia interfacial sólido-líquido)

[2] Conforme discutido por BARTON [56], γ_s pode ser diferente da energia livre superficial do sólido em contato com o ar (ou seu próprio vapor) e esta diferença, denominada pressão superficial (π), é mais significativa para sólidos de alta energia de superfície. Para Θ tendendo a zero, π deve ser introduzida na equação (5).

Para a estimativa da energia livre de superfície dos sólidos podemos usar a tensão crítica de molhabilidade (γ_c) conforme proposto por ZISMAN, como a tensão superficial teórica quando o ângulo de contato aproxima-se de zero (vide Figura 1.18) [12]. Os valores para Θ são de diferentes líquidos de γ_L conhecidos, aplicados sobre a superfície do sólido.

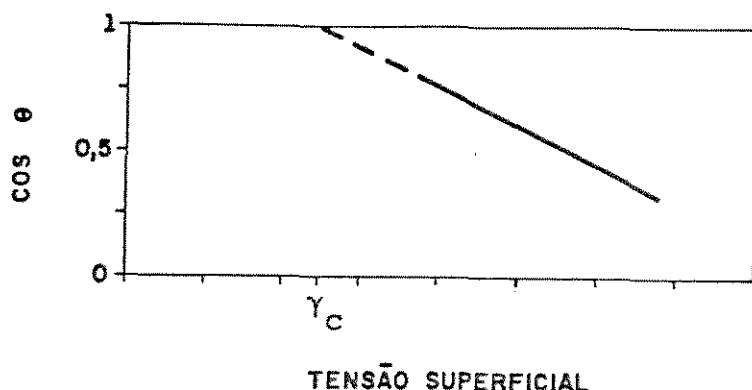


Figura 1.18: ESQUEMA CONCEITUAL DA TENSÃO CRÍTICA DE MOLHABILIDADE.

Em muitos sistemas, γ_c pode ser identificado com γ_s . Líquidos com $\gamma_L < \gamma_c$ espalham-se na superfície do sólido, obedecendo a regra geral de que líquidos com menor energia livre de superfície espalham-se sobre materiais (líquidos ou sólidos) de maior energia de superfície, de forma a reduzir a energia livre total de superfície do sistema. Para sistemas multicomponentes, com mais de um sólido ou líquido presente, a complexidade é maior para o entendimento e descrição do fenômeno, principalmente se a composição na interface não é bem definida. É necessário assumir-se que existe uma região interfacial que difere do líquido como um todo e as diferenças resultam numa diminuição da energia livre. Desta forma, um componente líquido dissolvido em uma mistura pode demonstrar atividade de superfície, reduzindo a tensão superficial e causando um excesso de concentração na interface [56].

Os critérios descritos acima permitem a formação de uma interface maximizada com respeito ao contato interfacial. A situação com fibras de vidro revestidas pode ser um pouco diferente desde que relaciona-se com molhabilidade dinâmica. Para líquidos simples tais como água e álcool, o ângulo de contato de equilíbrio pode ser obtido em períodos de tempo relativamente curtos (segundos). Contudo para líquidos altamente viscosos como polímeros fundidos ou compostos fotocuráveis para revestimento, ângulos de contato de equilíbrio podem ser obtidos para mais longos períodos de tempo. Nestes casos, a dinâmica de molhabilidade é associada à viscosidade, energia interfacial entre o sólido e o líquido e a velocidade de fluxo do líquido. No processo de revestimento de fibras, o ângulo de contato tem sido associado ao parâmetro adimensional abaixo [44,57].

$$\eta v / \gamma \quad (7)$$

onde: η = viscosidade do líquido (revestimento), v = velocidade de puxamento da fibra e γ = tensão superficial do líquido (revestimento).

Sendo a velocidade de puxamento da fibra uma variável determinada por considerações econômicas (produtividade do processo de fabricação), a adequação da molhabilidade deve ser feita pelo controle da viscosidade e da tensão superficial do revestimento (líquido).

De acordo com ERICKSON ^[58] a viscosidade de uma solução contendo um oligômero e um solvente (por exemplo, monômero reativo em composto fotocurável), é dada por:

$$c / (\ln (\eta / \eta_s)) = (1 - c) / [\eta] + c / (\ln (\eta_o / \eta_s)) \quad (8)$$

onde:

c = concentração do oligômero

η = viscosidade da solução

η_o = viscosidade do oligômero

η_s = viscosidade do solvente

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

O uso de solventes de baixa viscosidade permite a redução da viscosidade de formulação contendo o oligômero. Se existe interação entre o solvente e o oligômero, o efeito será refletido na viscosidade intrínseca, geralmente descrita como formada por dois componentes aditivos: o componente do oligômero e o componente da interação oligômero-solvente. Contudo, a redução de viscosidade pelo uso de solvente é limitada pelo sacrifício das propriedades do revestimento, em sua maior parte relacionadas ao oligômero. Para controlar este sacrifício, a viscosidade de aplicação pode ser reduzida pela aplicação de temperatura ^[59,60]. Como descrito na Tabela 1.3, compostos fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas de sílica, adequadamente formulados quanto à molhabilidade, apresentam como valores típicos de aplicação, viscosidade na faixa 2000 – 4000 cP e tensão superficial na faixa 20 – 25 dyn/cm.

1.7.2 ESTABILIDADE DA INTERFACE VIDRO – REVESTIMENTO ORGÂNICO

A molhabilidade refere-se ao contato entre o revestimento (líquido) e a superfície vítrea. Após a cura do revestimento, a interface vidro – revestimento orgânico está sujeita à interação com o meio ambiente e a estabilidade do contato interfacial tem sido analisada em seus diversos aspectos.

A superfície da sílica contém algumas ligações Si-O-Si passíveis de serem quebradas resultando em ligações do tipo Si-OH. Estas hidroxilas da superfície ligam-se a moléculas orgânicas tais como alcoóis, ácidos, aldeídos, cetonas e aminas através de ligações fracas do tipo pontes de hidrogênio [61]. A existência de ligações fracas na interface torna a superfície do vidro (lisa, não porosa e de alta energia), um substrato difícil para adesão com revestimentos fotocuráveis [55] e facilita que o vapor de água existente no revestimento, antes e após a cura, afete as propriedades do revestimento, inclusive a adesão interfacial [62]. A interação do ambiente com o revestimento foi analisada por BLYLER [44] através do trabalho termodinâmico de adesão, isto é, a variação de energia para criar as interfaces água – revestimento orgânico e água – substrato vítreo e desta forma eliminar a interface revestimento orgânico – substrato vítreo.

Na ausência da fase líquida, mas na presença de ar (V), o trabalho termodinâmico de adesão entre o substrato vítreo (A) e o revestimento orgânico (B) é dado pela equação 9 onde os γ s representam as tensões das superfícies sólidas:

$$W_{AB} = \gamma_{AV} + \gamma_{BV} - \gamma_{AB} \quad (9)$$

Na presença de fase líquida (L), o trabalho termodinâmico de adesão torna-se:

$$W_{AB}^L = \gamma_{AL} + \gamma_{BL} - \gamma_{AB} \quad (10)$$

Considerando os trabalhos de adesão de A e B com a fase líquida:

$$W_{AL} = \gamma_{AV} + \gamma_{LV} - \gamma_{AL} \quad (11)$$

$$W_{BL} = \gamma_{BV} + \gamma_{LV} - \gamma_{BL} \quad (12)$$

O trabalho de adesão na presença da fase líquida torna-se:

$$W_{AB}^L = 2\gamma_{LV} + W_{AB} - W_{AL} - W_{BL} \quad (13)$$

De acordo com este enfoque, a relação entre W_{AB} e W_{AB}^L indica a estabilidade da interface conforme mostrado na Figura 1.19.

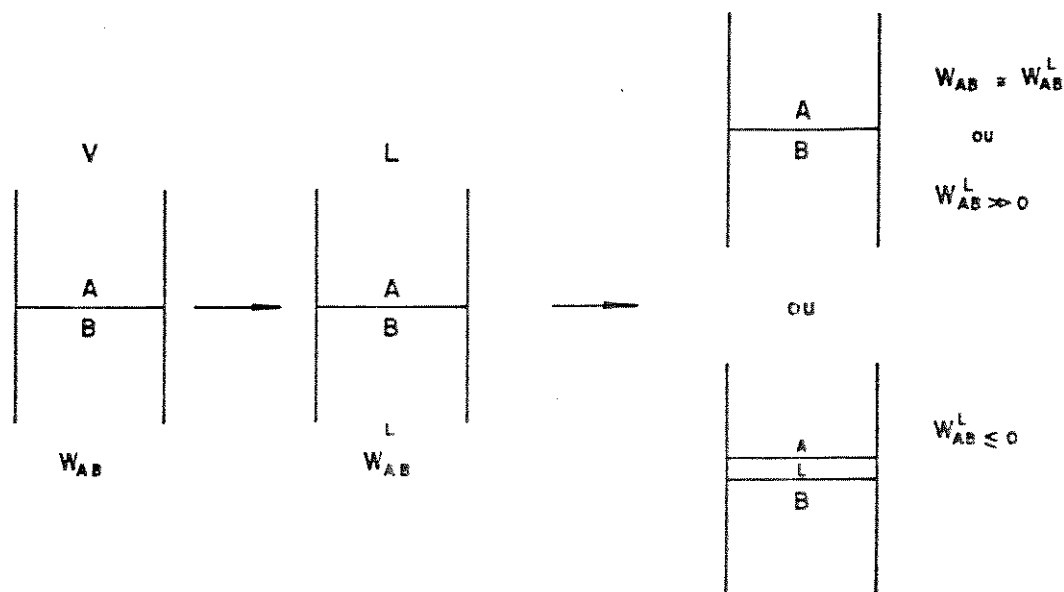


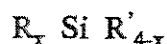
Figura 1.19: ESQUEMA DA SEPARAÇÃO NA INTERFACE SUBSTRATO VÍTREO (A), REVESTIMENTO ORGÂNICO (B) NA PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA (L).

A aplicação deste tratamento pelos autores a vários revestimentos poliméricos polares (náilon 6.6) e não polares (polietileno), inclusive polidimetilsiloxano, indicou tendência generalizada de separação na interface vidro-revestimento orgânico na presença de água devido aos valores elevados e negativos de W_{AB}^L , gerados principalmente pelo alto valor de W_{AL} (468 ergs/cm² para sílica e água). Os autores propõem duas alternativas para reduzir os grandes valores de W_{AL} :

- formação de ligações covalentes ao longo da interface;
- a modificação da sílica por espécies passíveis de formar ligações covalentes na superfície para reduzir a interação com a água. Estas espécies podem ser do tipo não reativo (para diminuir a energia livre de superfície da superfície vítrea) ou do tipo reativo (para formar ligações covalentes com o revestimento).

1.7.3 LIGAÇÕES QUÍMICAS NA INTERFACE VIDRO-REVESTIMENTO ORGÂNICO

Os agentes de acoplagem silanos são substâncias com funcionalidade de dois tipos de natureza, uma orgânica, capaz de interagir com o polímero e uma inorgânica, capaz de interagir com o substrato vítreo. O estabelecimento de ligações covalentes ao longo da interface sílica-revestimento orgânico resulta numa junta adesiva forte devido à simetria das cargas eletrônicas em torno da ligação covalente e torna a interface resistente à ruptura ao deslocamento por espécies polares tal como a água [44]. Desta forma, os agentes de acoplagem silanos são uma possibilidade efetiva de modificação da interface vidro-revestimento orgânico, formando ligações químicas fortes e desta forma impedindo ou minimizando a reação da superfície vítrea com a água. Para acoplagem de revestimentos orgânicos à sílica, a classe mais efetiva e amplamente usada é a dos organosilanos, de estrutura:



onde R é um grupo hidrolizável, tal como cloro, metóxi ou etóxi, R' é um grupo escolhido para reação com o polímero orgânico e x é geralmente igual a 3. O grupo hidrolizável reage somente com grupos silanóis superficiais não emparelhados, isto é, não ligados por pontes de hidrogênio, e apresentam reatividade maior com superfícies de sílica que tenham sido parcialmente desidratadas e portanto apresentam mais grupos SiOH isolados que ligados por pontes de hidrogênio, como é o caso de fibras recém puxadas [43]. A Tabela 1.11 apresenta a estrutura de alguns silanos comerciais [63, 64, 65].

O mecanismo mais aceito para a reação com a superfície de sílica é iniciado pela hidrólise do silano, seguido de sua posterior reação com os grupos silanóis da superfície vítrea com a formação de ligação siloxana [66]. Os outros grupos hidroxila ligados ao átomo de silício podem reagir com os grupos SiOH da superfície vítrea, com moléculas de água dispersas na interface ou mesmo com grupos da fase orgânica (revestimento). O grupo R' é idealmente escolhido para formar ligações químicas fortes com a fase orgânica. Este mecanismo é apresentado na Figura 1.20.

Tabela 1.11: SILANOS USADOS EM FIBRAS DE VIDRO.

NOME	R	R'
VINILTRIETOXI-SILANO	OC_2H_5	$\text{CH}_2=\text{CH}$
VINILTRIMETOXI-SILANO	OCH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}$
VINIL-TRIS-(β -METOXIETOXI)SILANO	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}$
VINILTRIACETOXI-SILANO	OCOCH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}$
γ -AMINOPROPIL-TRIMETOXISILANO	OCH_3	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$
N- β -(AMINOETIL)- γ -AMINOPROPILTRIMETOXISILANO	OCH_3	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$
γ -UREIDOALQUIL-TRIETOXISILANO	OC_2H_5	$\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3$
γ -GLICIDOXIPROPILTRIMETOXISILANO	OCH_3	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$
γ -METACRILOXIPROPILTRIMETOXISILANO	OCH_3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3$
γ -METACRILOXIPROPIL-TRIS-(β -METOXIETOXI)SILANO	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3$
γ -MERCAPTOPROPIL-TRIMETOXISILANO	OCH_3	$\text{H}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3$

A aplicação do silano à superfície vítrea pode acontecer de duas formas: (a) em duas etapas onde o silano é aplicado e reage com a superfície vítrea antes da aplicação do revestimento ou (b) através da adição do silano ao composto orgânico antes da sua aplicação à superfície vítrea. A aplicação prévia do silano permite o uso de todo o seu potencial, otimizando a hidrólise e a reação com a superfície de sílica, tornando maior a adesão na interface quando da aplicação do revestimento orgânico. Contudo, para o uso em fibras ópticas de sílica esta forma de aplicação é inviável pelo uso de solventes e pelo seu efeito redutor da velocidade de puxamento da fibra. A adição do silano ao composto orgânico antes de sua aplicação na fibra tem sido o método mais citado na literatura apesar de menos desejável sob o aspecto da alta velocidade de aplicação típica do processo de revestimento de fibras [7,35,44,45,66]. A hidrólise do silano ocorre com a umidade do revestimento ou com a umidade adsorvida na superfície hidrofílica do vidro.

A otimização da molhabilidade é importante porque estabelece um contato íntimo entre a fase orgânica que contém o silano e a superfície vítrea. O silano deve difundir-se na fase orgânica e adsorver seletivamente na superfície da sílica antes da solidificação do revestimento, e deve condensar consigo mesmo ou com moléculas de água presentes no composto fotocurável e então reagir com a fase orgânica.

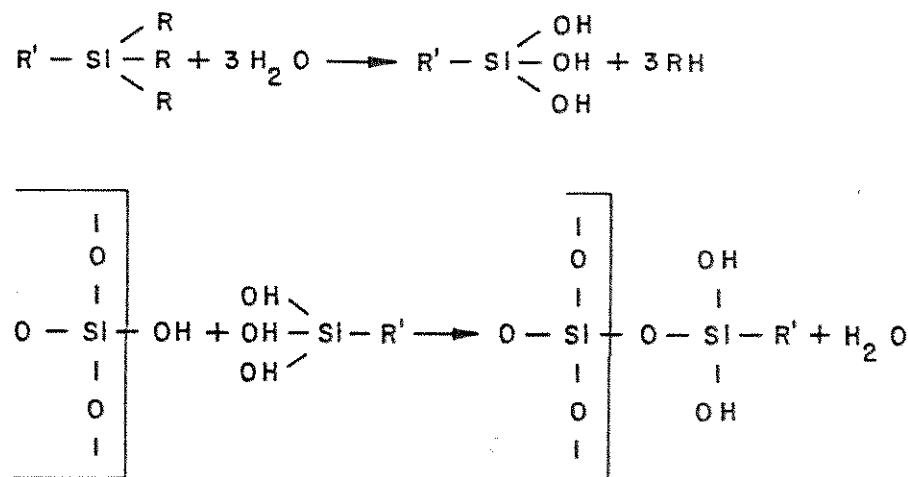


Figura 1.20: MECANISMO DE REAÇÃO DO SILANO COM A SUPERFÍCIE VÍTREA.

Devido ao uso extensivo de silanos em fibras de vidro de uso geral, muitos estudos têm sido feitos sobre a funcionalidade dos vários silanos e fatores que afetam seu comportamento. A hidrólise do silano é favorecida pelo caráter levemente ácido (pH 3-6) da solução. A efetividade dos silanos depende da acidez do substrato, sendo que em substratos ácidos tais como vidros à base de sílica, a adesão promovida é apreciável ao contrário dos substratos alcalinos tais como asbesto ou óxido de magnésio [12]. Além das ligações químicas promovidas pelos agentes de acoplagem silanos, funcionalidades do tipo hidroxila das moléculas do composto fotocurável podem também reagir com grupos silanóis da superfície do vidro [45]. A este efeito é atribuído o excepcional desempenho de fibras recobertas por um revestimento desenvolvido principalmente em condições agressivas tais como alta umidade relativa e altas temperaturas [41].

1.8 AGENTES SURFATANTES

Agentes surfatantes são substâncias que alteram as propriedades da superfície de um líquido ou da interface entre um líquido e um sólido. Sua denominação vem do termo em inglês

“surf(ace) act(ive) a(ge)nt” que descreve suas possibilidades de causar atividade de superfície entendida como mudança (aumento ou diminuição) da energia livre de superfície. A atividade de superfície tem influência fundamental em uma série de fenômenos: molhabilidade, dispersão, adsorção, emulsificação, espumação, adesão e hidrofiliidade/hidrofobicidade. Estes fenômenos são definidos pela energia livre de superfície ou pela tensão superficial de cada líquido ou interface líquido-sólido, contudo podem ser significativamente alteradas pela adição de relativamente baixas concentrações de surfatantes [67].

Surfatantes são compostos polares constituídos de uma molécula hidrófila (cabeça) ligada a uma cadeia hidrofóbica relativamente longa (cauda). Devido a esta característica dual, suas moléculas tendem a orientar-se no fluido tal que os grupos hidrofóbicos permanecem em ambientes hidrofóbicos, resultando na formação de camada do surfatante na interface. É devido a esta orientação que a adição do surfatante num líquido pode aumentar ou diminuir a sua tensão superficial. Os surfatantes são classificados quanto à molécula hidrófila como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos e a Tabela 1.12 [67] mostra alguns tipos de surfatantes.

Tabela 1.12: ESTRUTURAS MOLECULARES DE SURFATANTES

CATEGORIA	SURFATANTES
ANIÔNICOS	SULFONATO DE ALQUIL BENZENO ÉSTER FOSFATOS ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES SULFONADOS SULFONATO DE DIMETILSILOXANO
CATIÔNICOS	SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIA
NÃO IÔNICOS	ETOXILATOS DE ALQUILFENOL COPOLÍMEROS DE ÓXIDO DE ETILENO E ÓXIDO DE PROPILENO ETOXILATOS E ALCANOLAMINAS
ANFÓTEROS	BETAÍNAS CARBOXILATO PERFLUOROCTIL DE SÓDIO

Os surfatantes podem ser classificados também quanto à classe química da cadeia hidrofóbica como hidrocarbonetos, silicones e fluorcarbonos. Estes últimos têm sido citados na literatura como os mais efetivos para a redução da tensão superficial de revestimentos termorrígidos não aquosos e de alto teor de sólidos, em solventes orgânicos e em oligômeros [68,69].

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS PARA FORMULAÇÃO DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS PARA REVESTIMENTO DE FIBRAS ÓPTICAS

A composição básica de um composto fotocurável é a que se segue: oligômeros, monômeros reativos, fotoiniciador e aditivos especiais. Os oligômeros são insaturados curáveis por radiação U.V, responsáveis pela maior parcela em peso da formulação (50 a 70%) e têm influência direta nas principais características do revestimento como propriedades mecânicas, resposta à cura e resistência química. Os monômeros reativos possuem dupla função na formulação: diminuem a viscosidade do composto e são agentes de ligações cruzadas formando assim a rede tridimensional do polímero ; constituem-se na segunda maior parcela da formulação (25 a 45%). O fotoiniciador absorve a radiação U.V. e produz espécies ativas que iniciam o processo de polimerização. Os aditivos utilizados podem ser inibidores de cura térmica, agentes redutores de viscosidade e tensão superficial, agentes modificadores de adesão, corantes, entre outros.

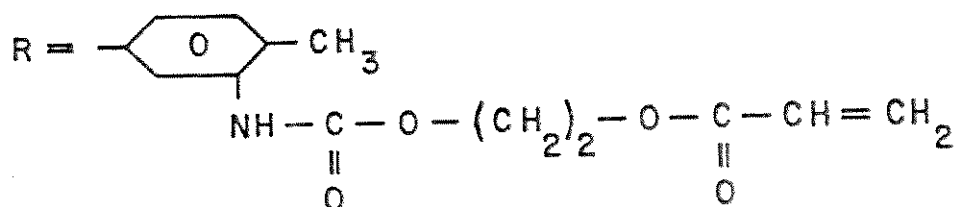
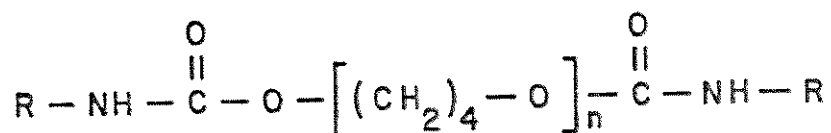
Os compostos utilizados para a avaliação da adesão de revestimentos fotocuráveis em superfícies vítreas estão descritos na Tabela 2.6. Na sua preparação foram utilizados os seguintes materiais [3]:

[3] A nomenclatura dos materiais utilizados segue basicamente a forma encontrada na revisão bibliográfica, não necessariamente de acordo com a nomenclatura sugerida pela IUPAC.

2.1.1 OLIGÔMEROS

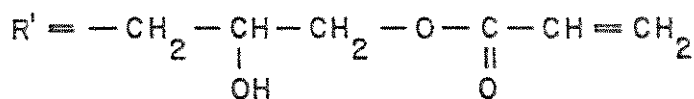
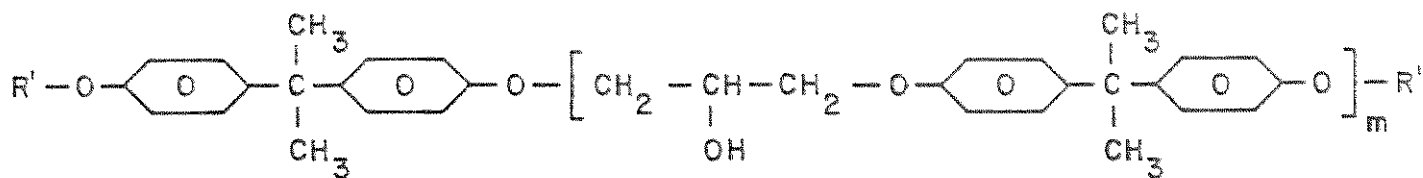
OLIGÔMERO URETANO ACRILATO (UA)

Oligômero curável por radiação UV, obtido pela reação de um oligômero hidroxilado com um poliisocianato e um acrilato de hidroxi-álquila. A fórmula estrutural mais provável para o oligômero UA, fabricado pela Resana S/A Indústrias Químicas (Resina Uretânica Acrilatada 90-541) e gentilmente cedido pela RDD Dielétricos é:



OLIGÔMERO EPÓXI ACRILATO (EA)

Oligômero curável por radiação U.V. obtido pela esterificação do epóxi de bisfenol-A com ácido acrílico catalizado por uma amina terciária. A fórmula estrutural mais provável para o oligômero EA, fabricado pela Resana S/A Indústrias Químicas (Resapol 10502) e gentilmente cedido pela RDD Dielétricos S/A é:



A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades os oligômeros utilizados, conforme informações fornecidas pelo fabricante.

Tabela 2.1: PROPRIEDADES SELECIONADAS DOS OLIGÔMEROS.

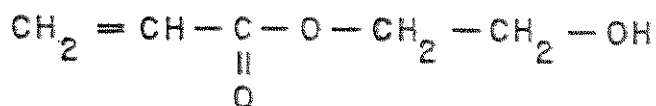
PROPRIEDADES	OLIGÔMERO (1)	
	UA	EA
PESO MOLECULAR MÉDIO		
M_w	9174	632
M_n	534	242
M_w/M_n	17,2	2,6
VISCOSIDADE A 100 °C (cP)	1450	80
TEOR DE SÓLIDOS (%)	89	88
ÍNDICE DE HIDROXILA (mg KOH/g)	78	178
COR GARDNER	2	4

(1) com 10% de 2HEA.

2.1.2 MONÔMEROS REATIVOS

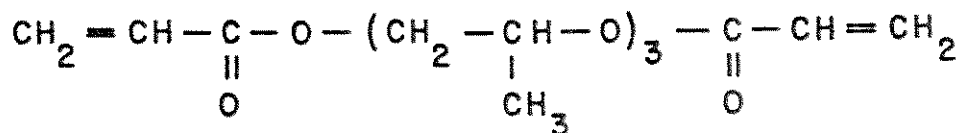
2-HIDROXIETIL ACRILATO (2HEA)

Monômero monoacrilato com cadeia linear usado para diminuir a viscosidade do oligômero, fornecido pela Aldrich (cód. 29,281-8). Sua fórmula estrutural é:



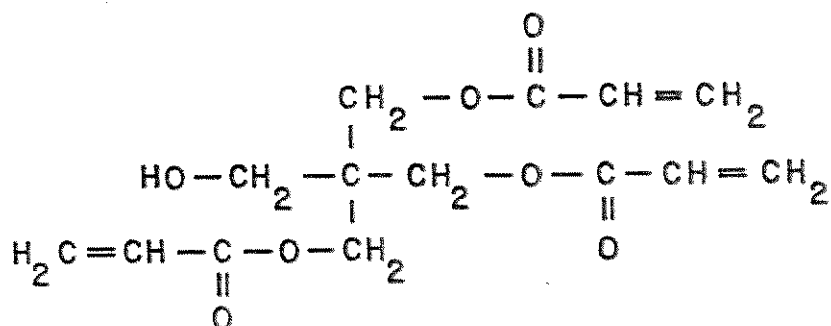
TRIPROPILENOGLICOL DIACRILATO (TRPGDA)

Monômero diacrilato de alta reatividade e baixa viscosidade, fornecido pela Aldrich (cód. 24,683-2). Sua fórmula estrutural é:



PENTAERITRITOL TRIACRILATO (PETRA)

Monômero triacrilato de alta reatividade e causador de alta densidade de ligações cruzadas, fornecido pela Aldrich (cód. 24,679-4). Sua fórmula estrutural é:



A Tabela 2.2 ^[70] apresenta algumas propriedades dos monômeros utilizados.

Tabela 2.2: PROPRIEDADES SELECIONADAS DOS MONÔMEROS ACRILATOS.

PROPRIEDADES	2HEA	MONÔMEROS TRPGDA	PETRA
PESO MOLECULAR	116	300	298
FÓRMULA MOLECULAR	C ₅ H ₈ O ₃	C ₁₅ H ₂₄ O ₆	C ₁₄ H ₁₈ O ₇
VISCOSIDADE, 25°C (cP)	5,7 (1)	25-35	600-800
DENSIDADE (g/cm ³)	1,106	1,039	1,180
n _D , 20°C	1,450	1,4494	1,4864
CAS (2)	[818-61-1]	[42978-66-5]	[3524-68-3]

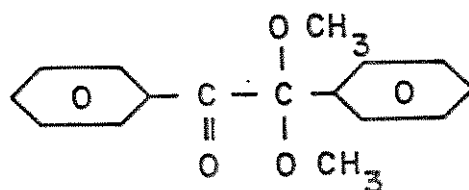
(1) 15,5 °C

(2) CHEMICAL ABSTRACT SERVICE

2.1.3 FOTOINICIADOR

BENZIL DIMETIL KETAL (BDK)

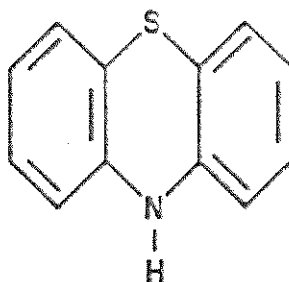
Fotoiniciador da classe dos α,α -R-fenilacetofenona apresentado na forma de finos cristais de cor branca, fabricado pela Ciba Geigy (Irgacure 651) e gentilmente cedido pela RDD Dielétricos S/A. Sua fórmula estrutural é:



2.1.4 INIBIDOR

FENOTIAZINA (FTZ)

Inibidor de polimerização térmica; reage com radicais livres tornando-os espécies incapazes de iniciar o processo de polimerização, impedindo-a até que seja consumido. Apresentado na forma de pó de coloração amarelo esverdeada, fornecido pela Aldrich (cód. P1,483-1). Sua fórmula estrutural é:



A Tabela 2.3 ^[71,72] apresenta algumas propriedades do fotoiniciador e do inibidor de cura térmica usados.

Tabela 2.3: PROPRIEDADES DO FOTOINICIADOR E DO INIBIDOR.

PROPRIEDADES	BDK	PTZ
PESO MOLECULAR	256	199
FÓRMULA MOLECULAR	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	C ₁₂ H ₉ SN
DENSIDADE (g/cm ³)	1,176	-
TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	65 - 68	180-185
CAS (1)	[24650-42-8]	[92-84-2]

(1) CHEMICAL ABSTRACT SERVICE

2.1.5 AGENTE REDUTOR DE TENSÃO SUPERFICIAL (ARTS)

Agente de atividade de superfície (surfatante) alquil éster fluorado do tipo não iônico, adequado para revestimentos poliméricos de alto teor de sólidos, fornecido pela 3M (Fluorad FC 430).

2.1.6 AGENTES DE ACOPLAGEM SILANOS

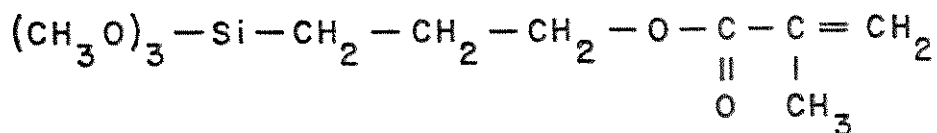
N-β- AMINOETIL-γ-AMINOPROPILTRIMETOXISILANO

Silano amino-alquil funcional recomendado para ser usado em revestimentos acrílicos e compósitos com matrizes poliméricas fenólicas, melamínicas ou epóxi, fornecido pela Dow Corning (Z6020). Sua fórmula estrutural é:



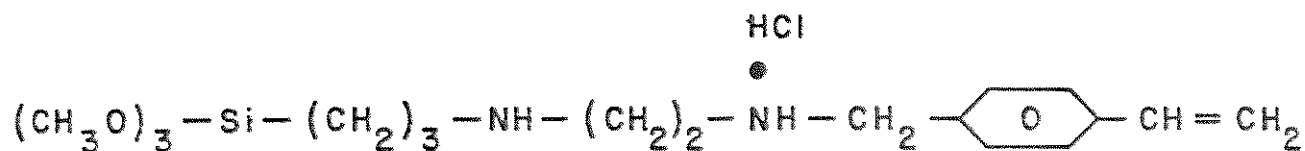
γ -METACRILOXIPROPIL TRIMETOXISILANO

Silano que contém um grupo reativo metacrilato e um grupo inorgânico trimetoxissilano, recomendado como agente de acoplagem para melhorar a adesão de resinas curadas por radicais livres a superfícies inorgânicas, gentilmente cedido pela Dow Corning (Z6030), Union Carbide (A174) e Hüls (MEMO). Sua fórmula estrutural é:



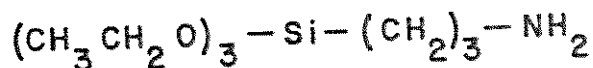
N-2-(VINILBENZILAMINO)-ETIL-3-AMINOPROPIL-TRIMETOXISILANO. CLORETO DE HIDROGÊNIO

Solução metanólica (40%) de silano contendo grupos orgânicos reativos vinilbenzil e amina e um grupo inorgânico trimetoxissilano. Recomendado para uso em resinas fenólicas, poliésteres e epóxi, o silano utilizado foi gentilmente cedido pela Dow Corning (Z6032). Sua fórmula estrutural é:



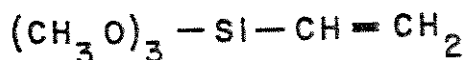
γ -AMINOPROPILTRIETOXISILANO

Silano amino funcional utilizado como agente de acoplagem em compósitos termoplásticos e termorrígidos, gentilmente cedido por Union Carbide (A1100) e Hüls (AMEO). Sua fórmula estrutural é:



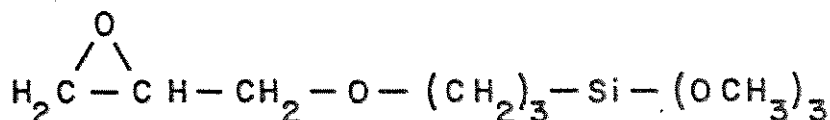
VINILTRIMETOXISILANO

Silano com grupo reativo orgânico vinil e um grupo inorgânico trimetoxissilano. Usado como agente de acoplagem em poliésteres e poliolefinas, gentilmente cedido pela Hüls (VTMO). Sua fórmula estrutural é:



γ- GLICIDIL-OXIPROPILTRIMETOXISILANO

Silano que contém um grupo reativo anel oxirano e um grupo inorgânico trimetoxissilano, gentilmente cedido pela Hüls (GLYMO). Sua fórmula estrutural é:



As Tabelas 2.4 e 2.5 [63,64,65] apresentam algumas propriedades dos silanos utilizados.

Tabela 2.4: PROPRIEDADES SELECIONADAS DOS SILANOS.

PROPRIEDADE	AGENTE DE ACOPLAGEM SILANO		
	Z6020	Z6030 A174 MEMO	Z6032
PESO MOLECULAR	222	248	374
FÓRMULA MOLECULAR	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_3\text{SiN}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{SiN}_2\text{Cl}$
DENSIDADE (g/cm^3)	1,02	1,04	0,900
n_D , 25°C	1,443	1,429	1,395
CAS (1)	[1760-24-3]	[2530-85-0]	N.A.

(1) Chemical Abstract Service

Tabela 2.5: PROPRIEDADES SELECIONADAS DOS SILANOS.

PROPRIEDADE	AGENTE DE ACOPLAGEM SILANO		
	A1100 AMEO	VTMO	GLYMO
PESO MOLECULAR	221	148	236
FÓRMULA MOLECULAR	$C_9H_{23}O_3SiN$	$C_5H_{12}O_3Si$	$C_9H_{20}O_5Si$
DENSIDADE (g/cm^3)	0,946	0,968	1,070
n_D , 20°C	1,420	1,3930	1,428
CAS (1)	[919-30-2]	[2768-02-07]	[2530-83-8]

(1) CHEMICAL ABSTRACT SERVICE

2.2 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTAÇÃO

- Balança semi-micro analítica Sartorius modelo R-200D (0,00001/0,0001)
- Balança técnica Sartorius modelo E2000D (0,001/0,01)
- Banho termostático Forma Scientific modelo 2800, com faixa de temperatura de – 20 a 70 °C (+/- 0,1 °C)

- Balança de Wilhelmy:

montagem para medida de tensão superficial de líquidos pelo método de anel, composto de balança semi-micro analítica e plataformas (de teste e de medição) para movimentação da amostra a baixa velocidade conforme mostrado na Figura 2.1.

- Viscosímetro Rheomat 15T-FC:

viscosímetro rotacional do tipo cilindros concêntricos com cinco conjuntos de cilindros e quinze velocidades. Cada velocidade associada a um tipo de cilindro fornece uma taxa de cisalhamento. Permite medir viscosidades na faixa de 8×10^{-2} a 9×10^4 P.

- Aplicador de filmes:

este aplicador consiste basicamente numa placa de aço inox presa verticalmente a um suporte guia conforme mostrado na Figura 2.2. A regulagem da altura da placa, com o uso de lâminas

metálicas de espessuras padronizadas, determina a abertura para passagem do composto (líquido), que está relacionada com a espessura do filme.

– Máquina de irradiação de U.V. de baixa intensidade (MIUVBI):

esta máquina consiste numa lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (Philips HPL-N) de 1000 watts instalada em um dos focos de um espelho metálico elíptico. O bulbo da lâmpada e um revestimento de vanadato de ítrio foram removidos pois atuam como absorvedores de ultravioleta. No outro foco do espelho elíptico foi colocada uma esteira acionada por um motor de velocidade variável que permite o controle da dose de radiação necessária para a cura do composto. A exaustão do ozônio e dos vapores de monômeros é feita por uma coifa instalada sobre a máquina e a refrigeração é feita através de ventiladores. A MIUVBI é mostrada na Figura 2.3.

– Radiômetro modelo IL 745A, International Light

– Estufa com circulação e renovação de ar Fanem modelo 340

– Máquina de ensaio de tração universal Instron modelo 1130 com:

acessório para movimentação do substrato (placa plana de vidro) durante o ensaio de adesão a placas planas de vidro, constituído por um conjunto de seis roletes, quatro na parte inferior que servem como esteira para a placa de vidro e dois na parte superior que servem como guia para o filme que está sendo descolado. O acessório é mostrado na Figura 2.4 e foi desenvolvido especialmente para a execução deste ensaio.

conjunto para remoção do revestimento da fibra, constituído de descascador de revestimento (acrilato) para fibras ópticas Sumitomo modelo JR-2 e suporte para fixação da fibra, conforme mostrado na Figura 2.5.

– Copo de permeabilidade a vapor de água Paul Gardner Co. Inc. (ASTM D570-77)

– pHmetro Metrohm modelo Herisau E510

– Refratômetro de Abbe Bausch & Lomb modelo 3L

– Planímetro Koizume modelo KP-27.

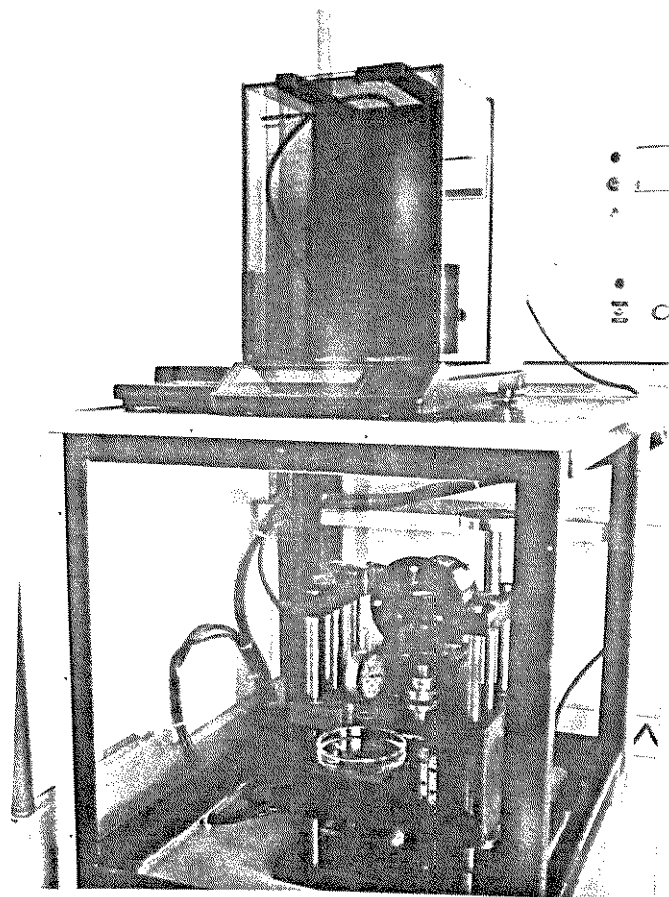


Figura 2.1: BALANÇA DE WILHELMY (MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL DE LÍQUIDOS).

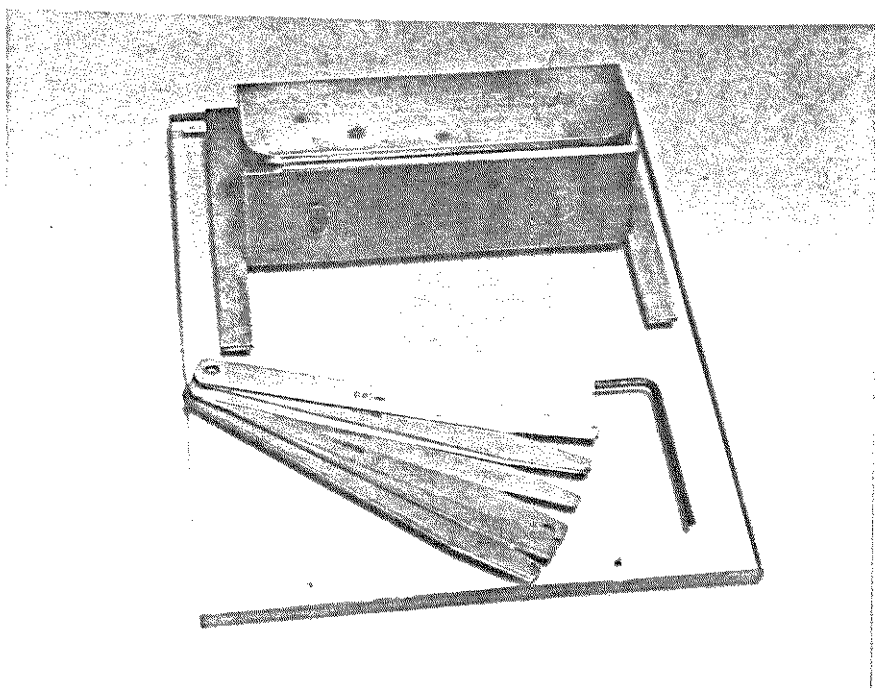


Figura 2.2: APLICADOR DE FILME.

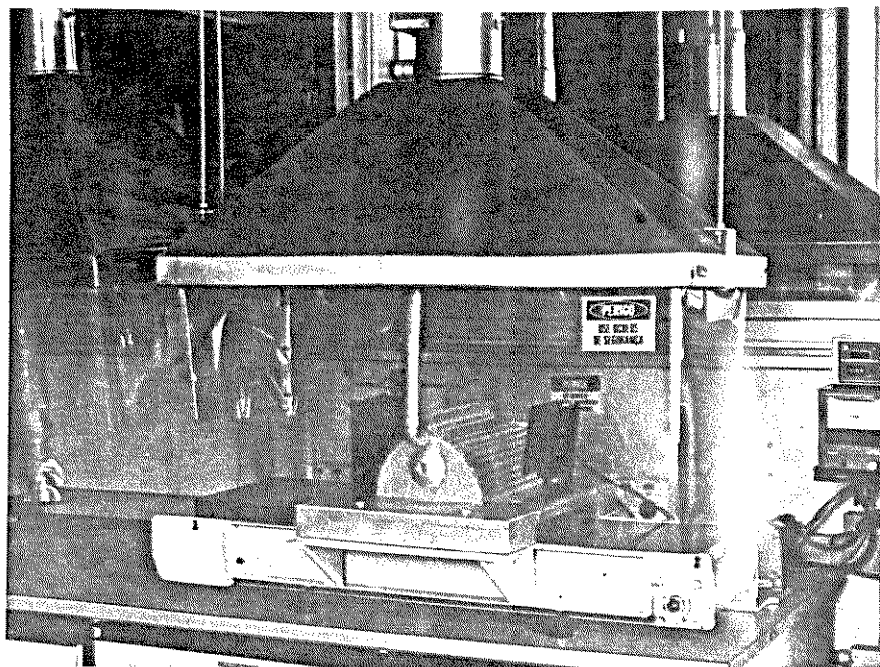


Figura 2.3: MÁQUINA DE IRRADIAÇÃO DE ULTRAVIOLETA DE BAIXA INTENSIDADE (MIUVBI).

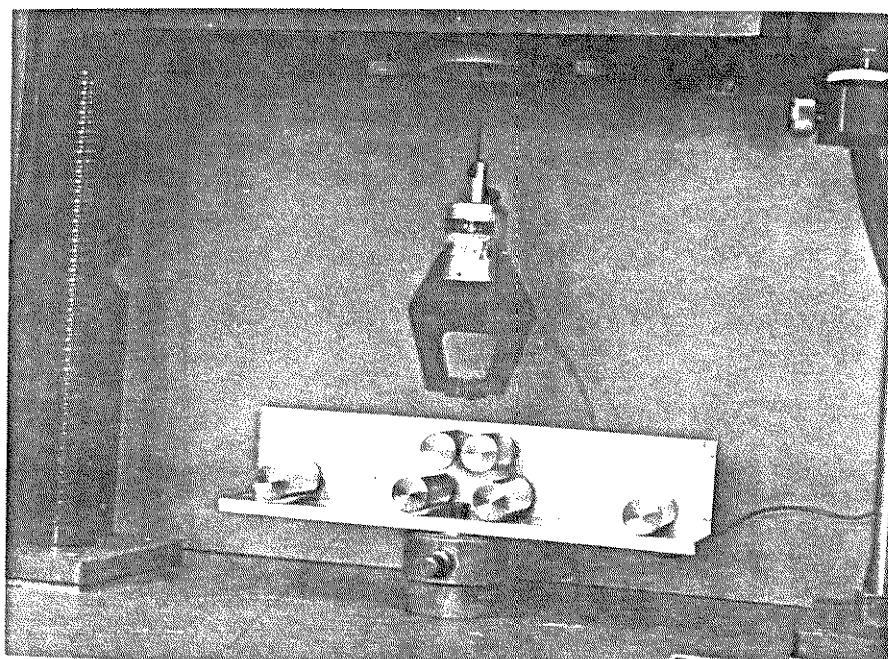


Figura 2.4: ACESSÓRIO PARA MOVIMENTAÇÃO DO SUBSTRATO (ENSAIO DE ADESÃO A PLACA PLANA DE VIDRO).

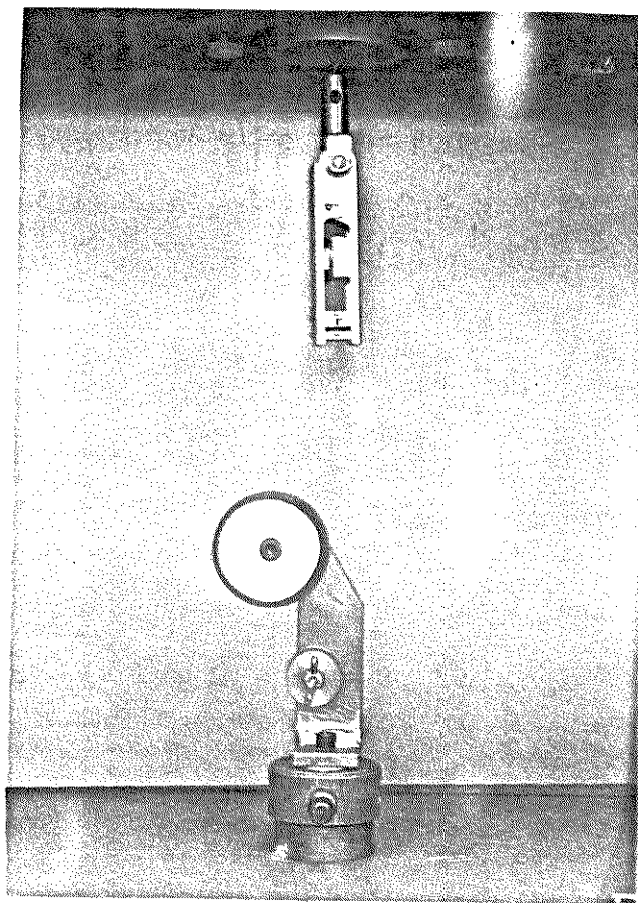


Figura 2.5: CONJUNTO PARA REMOÇÃO DO REVESTIMENTO (ENSAIO DE FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA).

2.3 METODOLOGIA

2.3.1 MÉTODO DE FORMULAÇÃO DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS

A formulação dos compostos fotocuráveis seguiu o procedimento descrito a seguir. O oligômero UA, sólido à temperatura ambiente, foi aquecido a 40°C por aproximadamente 20 minutos. A seguir foi pesado num béquer, junto com o monômero de maior viscosidade (PETRA). O oligômero EA quando utilizado, foi pesado sem aquecimento junto com o UA.

O fotoiniciador e o inibidor foram pesados num béquer à parte e dissolvidos nos monômeros com viscosidade mais baixa (2HEA e TRPGDA). Quando utilizados, os aditivos (reductor de tensão superficial e silanos) foram então adicionados. Após a dissolução foram adicionados aos oligômeros e a mistura foi homogeneizada com agitação manual por 20 minutos,

evitando-se a exposição à luz rica em radiação ultravioleta. As bolhas formadas durante o preparo foram removidas através de descanso por 24 horas.

As formulações básicas dos compostos avaliados são descritas na Tabela 2.6. Elas foram estabelecidas de modo a garantir condições de aplicação adequadas ao uso destes materiais como revestimento de fibras ópticas.

Tabela 2.6: FORMULAÇÕES BÁSICAS DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.

MATERIAL	% EM PESO	
	LMP-A-101	LMP-A-201
OLIGÔMEROS		
URETANO ACRILATO	54.9	41.2
EPÓXI ACRILATO	-	13.7
MONÔMEROS		
2-HIDROXIETIL ACRILATO	25.0	25.0
TRIPROPILENOGLICOL DIACRILATO	14.0	14.0
PENTAERITRITOL TRIACRILATO	3.0	3.0
FOTOINICIADOR		
BENZIL DIMETIL KETAL	3.0	3.0
INIBIDOR		
FENOTIAZINA	0.1	0.1

O composto LMP-A-101 foi aditivado com agente redutor de tensão superficial e com agentes de acoplagem silanos em diversas concentrações. Os aditivos foram adicionados durante a mistura dos componentes da formulação, conforme citado acima, com exceção da investigação do efeito do pré-tratamento das placas com silano na força de adesão onde as placas foram imersas por 2 minutos em solução aquosa ácida contendo 0,5% de silano, secadas em estufa a 110 °C por 15 minutos e resfriadas à temperatura ambiente antes de receber o composto.

2.3.2 MEDIDA DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS

A viscosidade dos compostos foi medida no viscosímetro rotacional usando taxas de cisalhamento na faixa de 1,6 a 100 s⁻¹ e tensões de cisalhamento na faixa de 5 a 1150 dyn/cm². As propriedades reológicas foram avaliadas através do estudo dos gráficos de viscosidade versus tensão de cisalhamento e de taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento. A avaliação foi feita em termos do desvio do comportamento newtoniano. Nos compostos newtonianos a viscosidade é uma constante para diferentes tensões de cisalhamento e portanto existe uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Esta condição é

imprescindível para a aplicação do revestimento à fibra. Foram feitas também medidas de viscosidade versus temperatura. Para essas medidas foi utilizado o banho termostático para estabilização da temperatura do composto em $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.3 MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL

Para a determinação da tensão superficial dos compostos foi utilizado o método do anel que consiste em medir a força necessária para afastar um anel de metal inerte (ouro) com dimensões conhecidas da superfície do líquido, utilizando a balança de Wilhelmy esquematizada na Figura 2.6, que contém um esquema da montagem experimental utilizada e um detalhe do menisco formado entre o anel e a superfície do líquido [73].

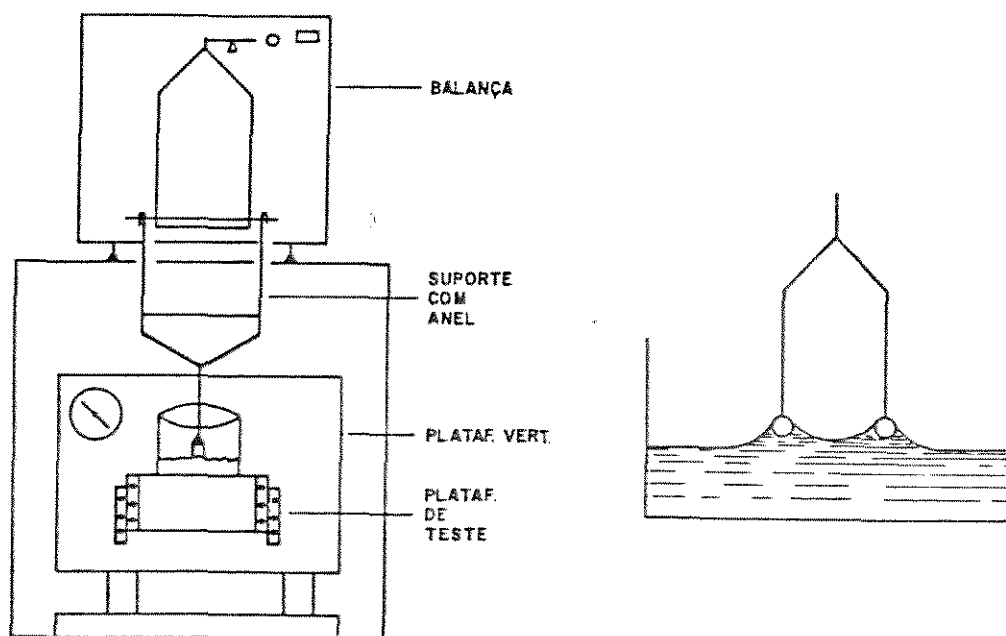


Figura 2.6: MEDIDA DE TENSÃO SUPERFICIAL PELO MÉTODO DO ANEL.

A amostra foi colocada dentro de um béquer situado na plataforma de teste. O anel, suspenso no prato da balança através de um extensor, foi encostado na superfície da amostra. Quando o motoredutor da plataforma foi acionado de modo a afastar o anel da superfície do líquido, com uma velocidade entre 0.025 e 1 mm/min, ocorreu a formação de um menisco entre o anel e o líquido, e uma variação na massa indicada na balança. A tensão superficial do líquido γ , em dyn/cm, foi calculada a partir da força máxima, F , e dada por:

$$\gamma = KF / 4\pi R \quad (14)$$

onde K é um fator geométrico e R o raio médio do anel.

O fator geométrico K é tabelado para uma série de anéis de dimensão padrão [74]. As dimensões características do anel utilizado foram de 9,9 mm para o raio interno e 0,28 mm para o diâmetro do fio, equivalente a R/r aproximadamente 36.

2.3.4 MÉTODO DE APLICAÇÃO E CURA DOS FILMES

A aplicação dos filmes usados para medida de sensibilidade à água, permeabilidade a vapor de água, propriedades mecânicas e índice de refração foi feita sobre placas de vidro temperado com dimensões de (25,0 x 20,0 x 0,8) cm. Uma pequena quantidade do composto (\approx 5g) é colocada numa das extremidades da placa e espalhada com o aplicador de filmes. A cura dos filmes foi feita na MIUVBI e a dose de radiação ultravioleta aplicada foi de 3.5 J/cm², medida por radiômetro IL 745A.

2.3.5 MEDIDA DE ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO

Foi medida a adesão dos revestimentos fotocuráveis a placas planas de vidros soda lime de baixo álcali. As placas, com dimensões de (15,0 x 2,5 x 0,2) cm, foram fabricadas pela Providro e cortadas, lapidadas e polidas pela Glasstécnica. Além do polimento a fogo realizado durante a fabricação, as placas foram polidas com óxido de cério e óxido de terras raras. O polimento foi novamente realizado após o uso de cada placa. Para evitar a interferência de substâncias contaminantes na força de adesão, as placas foram cuidadosamente limpas conforme descrito a seguir.

As placas foram limpas em ultrassom, primeiro com acetona P.A. seguida de água deionizada e de solução aquosa de 2% de detergente Extran neutro. O enxágue foi feito com água deionizada e ultrassom por 15 minutos. As placas ainda permaneceram imersas em água deionizada por 16 horas e foram novamente enxaguadas com água deionizada e ultrassom. A secagem foi feita com nitrogênio ultra puro e o acondicionamento foi feito em dessecador com umidade relativa controlada (50 +/- 5%) por um período mínimo de quatro horas antes da aplicação do filme dos compostos fotocuráveis.

Após a limpeza e acondicionamento das placas foi aplicado um filme do composto em estudo com 150 ± 20 microns de espessura sobre cada placa. A fim de se evitar rebarbas de filme nas laterais da placa (aumentam a força de adesão), o filme foi feito sobre três placas colocadas lado a lado sobre uma placa de vidro maior ($25,0 \times 20,0 \times 0,8$) cm , conforme mostrado na Figura 2.7.

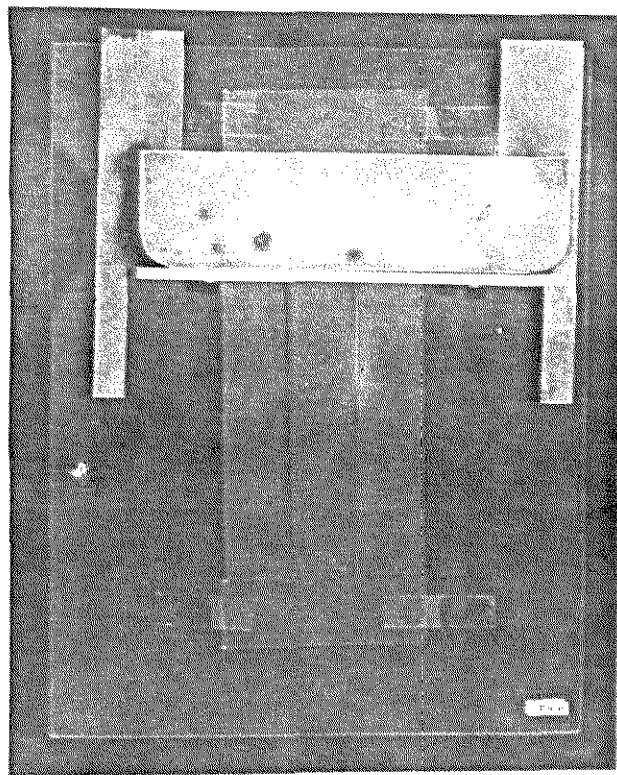


Figura 2.7: APLICAÇÃO DO FILME (ENSAIO DE ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO).

O composto (líquido) a ser curado foi colocado somente na extremidade da placa central e espalhado com o aplicador de filmes e submetido a cura parcial (dose de $1,75 \text{ J/cm}^2$) na MIUVBI. A espessura do filme foi previamente ajustada com uma lâmina metálica padrão colocada sobre a placa central.

Sobre o filme parcialmente curado foi aplicado de maneira análoga, um filme de um composto fotocurável rígido de baixo coeficiente de atrito (De Solite 950-101, De Soto), com 150 ± 20 microns de espessura, de modo a dar maior consistência e resistência mecânica ao filme, assim como padronizar a superfície em contato com os roletes do acessório da máquina de

ensaio de tração. O filme composto foi colocado na MIUVBI e submetido a nova exposição à radiação ultravioleta (dose de $1,75 \text{ J/cm}^2$). Desta forma a dose necessária para a cura total do composto em estudo ($3,5 \text{ J/cm}^2$) foi aplicada em duas etapas: metade após a aplicação do filme do composto em estudo e metade após a aplicação do composto rígido.

A remoção cuidadosa dos excessos laterais do filme na placa de vidro foi feita após seu aquecimento a 50°C por 15 minutos em estufa com circulação de ar, com o auxílio de bisturi e régua metálica. Os corpos de prova obtidos da placa central do conjunto de três placas, foram então acondicionados em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas, nas condições descritas na Tabela 2.7. Os ambientes com umidade relativa controlada foram obtidos com soluções aquosas de glicerina, conforme descrito na Norma ASTM E104-85.

Tabela 2.7: CONDIÇÕES DE ACONDICIONAMENTO DOS CORPOS DE PROVA.

CONDIÇÃO	UMIDADE RELATIVA (%)	PERÍODO (DIAS)	TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)
C1	50 \pm 5	7	23 \pm 2
C2	75 \pm 5	7	23 \pm 2
C3	90 \pm 5	7	23 \pm 2

A medida da força de adesão foi realizada numa máquina de tração universal utilizando-se o acessório para movimentação do substrato.

O acessório foi fixado na posição da garra inferior da máquina de tração e a placa com o filme colocada entre os roletes superiores e inferiores. Uma das pontas do filme foi descolada da placa de vidro de modo que permanecesse entre os dois roletes superiores e presa pela garra superior da máquina de tração, formando um ângulo de 90° . Todos os corpos de prova foram previamente marcados para que apresentassem o mesmo comprimento útil de ensaio. A velocidade de ensaio foi de 5 cm/min . A adesão foi medida por uma extensão de 80 mm ao longo do comprimento da placa, desprezando-se os 55 mm iniciais (extremidade descolada) e os 15 mm finais. A Figura 2.8 mostra a remoção do filme durante o ensaio.

A força média de adesão de cada corpo de prova foi calculada a partir da curva força versus deslocamento, conforme mostrado na Figura 2.9, medindo-se a área sob a curva com planímetro Koizumi modelo KP-27 e dividindo a área medida pelo deslocamento total. A força média de adesão de cada composto foi obtida pela média de 3 corpos de prova.

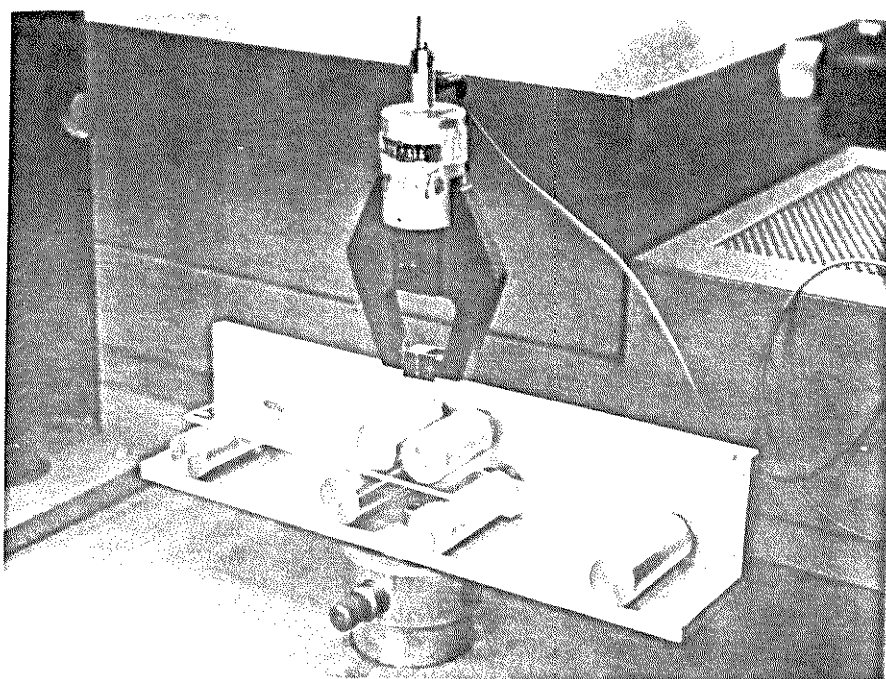


Figura 2.8: MEDIDA DA FORÇA DE ADESÃO DO FILME A PLACAS PLANAS DE VIDRO.

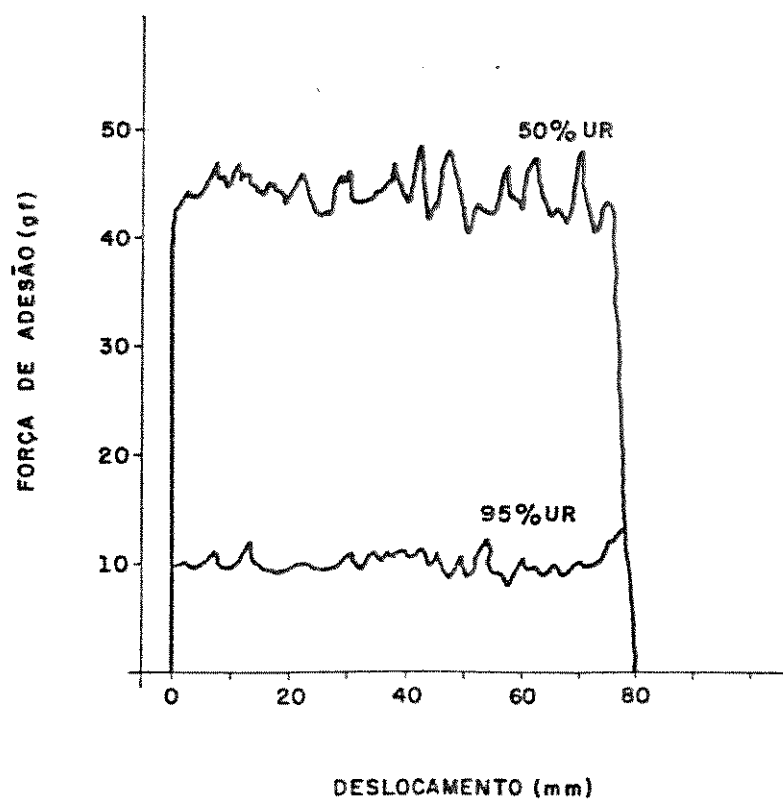


Figura 2.9: CURVA DA FORÇA DE ADESÃO VERSUS DESLOCAMENTO.

2.3.6 MEDIDA DE SENSIBILIDADE À ÁGUA

A sensibilidade à água dos revestimentos foi avaliada através de três parâmetros: mudança de peso, absorção de água e extração de materiais solúveis, de acordo com a norma ASTM D 570-77. Os dados foram obtidos a partir de filmes com dimensões de (4,0 x 1,5 x 0,025) cm previamente pesados (peso A) e mergulhados em água deionizada à temperatura ambiente. Após 24 horas os corpos foram retirados da água, imediatamente secos com papel absorvente e pesados (peso B). Em seguida foram colocados em ambiente com umidade relativa de 50 +/- 5% por 48 horas e novamente pesados (peso C). Os valores obtidos da média de cinco corpos de prova foram calculados conforme descrito a seguir:

$$MP (\%) = (B - A)/A \times 100$$

$$AA (\%) = (B - C)/A \times 100$$

$$MS (\%) = (A - C)/A \times 100$$

2.3.7 MEDIDA DE PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA

A permeabilidade dos filmes foi avaliada através de três parâmetros: transmissão de vapor de água, permeância a vapor de água e permeabilidade a vapor de água. Foi utilizado um copo de medida de permeabilidade de acordo com norma ASTM D 1653-85.

Foram preparados filmes com espessura de 250 +/- 20 microns. A seguir esses filmes foram cortados em formato circular com o diâmetro do copo de permeabilidade (25 cm² de área útil de ensaio). O copo foi preenchido até 6 mm da sua borda com dessecante (cloreto de cálcio anidro, em grãos com diâmetro entre 1 e 2 mm, seco em estufa a 200°C por duas horas). O filme foi preso à boca do copo de permeabilidade e levado a um ambiente com umidade relativa de 95 +/- 5% e temperatura controlada de 23 +/- 2 °C. Foram realizadas pesagens a cada 24 horas durante 14 dias para o acompanhamento da variação de massa do dessecante. Traçou-se um gráfico da variação de massa em função do tempo (cada 24 h) e a inclinação da reta obtida neste gráfico (passando no mínimo por 6 pontos) determinou a variação média de massa do dessecante a cada 24 horas. Os parâmetros foram calculados conforme descrito a seguir:

Transmissão de vapor de água (TVA) = $m/(t \times A)$

Permeância a vapor de água (PVA) = $TVA/(S(R_1 - R_2)/100)$

Permeabilidade a vapor de água (PeVA) = $PVA \times l$

onde:

t = variação do tempo (dias)

m = variação de massa (g)

A = área do copo de permeabilidade = $25 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

S = pressão do ar saturado com vapor de água na temperatura do teste (mm Hg)

R₁ = umidade relativa da camara atmosférica (%)

R₂ = umidade relativa dentro do copo de permeabilidade (%)

l = espessura do filme (cm)

2.3.8 MEDIDA DE pH

Para a medida de pH do composto utilizou-se um pHmetro Metrohm modelo E510 com eletrodo de vidro combinado, previamente calibrado. O pH foi medido mergulhando-se o eletrodo diretamente no composto. A seguir o eletrodo foi novamente calibrado para verificar se não haviam ocorrido alterações no mesmo por ação do composto.

2.3.9 MEDIDA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES

Os ensaios mecânicos foram feitos em máquina de tração universal Instron modelo 1130 e os corpos de prova utilizados foram obtidos com um vazador dimensionado conforme norma ASTM D 1708-84 (Figura 2.10). Os filmes foram pré-acondicionados por no mínimo 4 horas a 50 +/- 5% UR e 23 +/- 2 °C. A espessura de cada corpo de prova foi medida com micrômetro nas duas extremidades e no meio da área útil de ensaio, utilizando-se para os cálculos o menor valor medido. A velocidade de afastamento das garras foi de 1 cm/min . O gráfico tensão x deformação forneceu os dados de deformação e tensão de ruptura e o módulo de elasticidade a 2,5 % de deformação, tomadas como a média para cinco corpos de prova. A Figura 2.11 mostra uma curva tensão x deformação de um dos materiais utilizados.

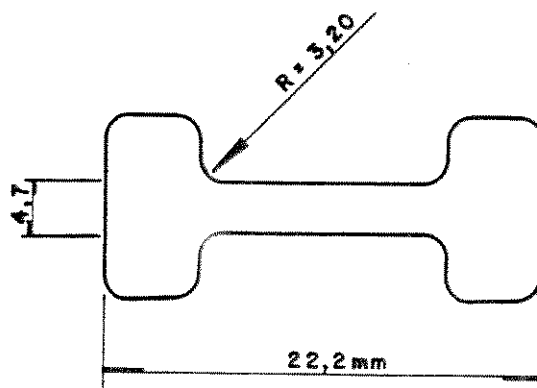


Figura 2.10: CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO DE FILMES.

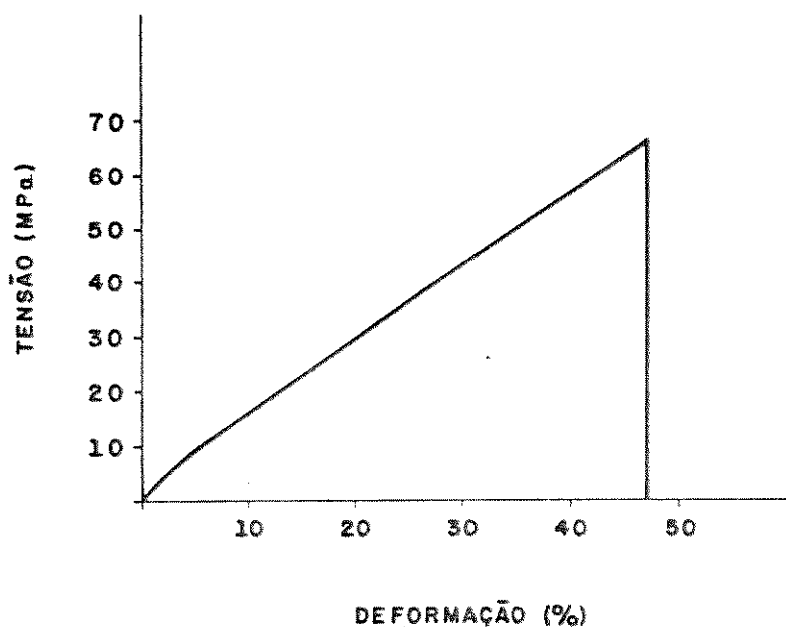


Figura 2.11: CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO (LMP-A-101).

2.3.10 MEDIDA DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração foi medido na linha D do sódio (comprimento de onda de 589 nm) em refratômetro Abbe. Para medir o índice de refração do composto líquido, colocou-se uma gota no prisma do refratômetro e fez-se a leitura. Para medir o índice do composto curado (filme) foi necessária a utilização de um líquido (1-bromo-naftaleno) para otimizar o contato com o prisma.

2.3.11 MEDIDA DA FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA.

A força de remoção do revestimento da fibra foi medida em máquina de tração universal Instron modelo 1130, usando-se um descascador de revestimento (acrilato) Sumitomo modelo JR-2 e um suporte para fixação da fibra. A força de remoção foi medida em duas condições: (A) força de remoção de comprimento de $5 \pm 0,5$ mm, à velocidade de 10 mm/min e com a remoção do tubo (revestimento menos fibra) sem qualquer ruptura e (B) força de remoção de comprimento de 30 ± 3 mm, à velocidade de 500 mm/min, com destruição total da porção removida, de acordo com norma ANSI/TIA-455-178-1990. Um ensaio típico é mostrado na Figura 2.12.

A força para remoção do revestimento da fibra nas duas condições foi definida como o maior valor registrado durante o ensaio e tomada como a média para 15 amostras. As fibras revestidas foram acondicionadas por 7 dias em ambiente com umidade relativa de $50 \pm 5\%$ ou $95 \pm 5\%$ e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Este ensaio foi aplicado em fibras ópticas de sílica com diâmetro da casca vítrea de 125 ± 1 μm , revestidas com alguns dos compostos estudados, aplicados em camada simples ou camada dupla. Revestimentos em camada simples foram obtidos pela aplicação do composto em estudo com espessura de 62 ± 5 μm e foram denominados de 250 μm . Revestimentos em camada dupla receberam uma camada adicional de um composto fotocurável rígido comercial (De Solite 950-101, De Soto) com espessura de 30 ± 5 μm e foram denominados de 310 μm .

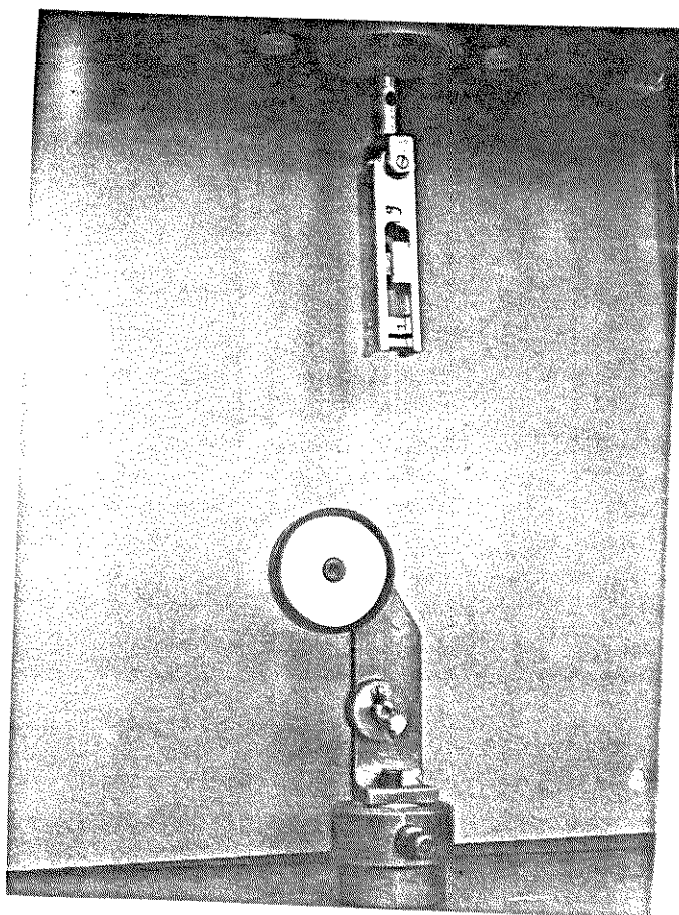


Figura 2.12: MEDIDA DA FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA.

2.3.12 MEDIDA DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS

Fibras ópticas de sílica com diâmetro da casca vítrea de $125 \pm 1 \mu\text{m}$ foram revestidas com alguns dos compostos estudados, aplicados em camadas simples. As fibras foram avaliadas na sua resistência mecânica através de ensaios de resistência à tração e de tensão mecânica constante, conforme descrito a seguir.

2.3.12.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO

O ensaio de resistência mecânica à tração foi realizado em máquina de tração universal modelo MTS 810 no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. O ensaio foi realizado conforme norma ANSI/ELA-455-28A-1986. Para cada fibra foram ensaiados 50 corpos de prova, cada um com 50 cm de comprimento, tracionados até a ruptura a uma taxa de 10 cm/min. As

tensões de ruptura foram ordenadas em um gráfico de probabilidade acumulada de ruptura versus tensão de ruptura denominado curva de Weibull, da qual foram extraídos os parâmetros de qualidade mecânica da fibra: m (declividade) e $\sigma_{50\%}$ (tensão média de ruptura).

2.3.12.2 ENSAIO DE TENSÃO MECÂNICA CONSTANTE

O ensaio de tensão mecânica constante (TMC) foi realizado conforme norma ANSI/EIA-455-31A-1987 em equipamento desenvolvido no CPqD da Telebrás conforme mostrado na Figura 2.13.

Comprimentos em torno de 1 quilômetro de fibras revestidas com diferentes compostos foram tensionadas durante 1 segundo, com tensões de 0,35 GPa (TMC 1) e 0,70 GPa (TMC 2). A qualidade mecânica das fibras foi indicada pelo número de rupturas em cada nível de tensão, normalizadas para comprimento de 1 quilômetro.

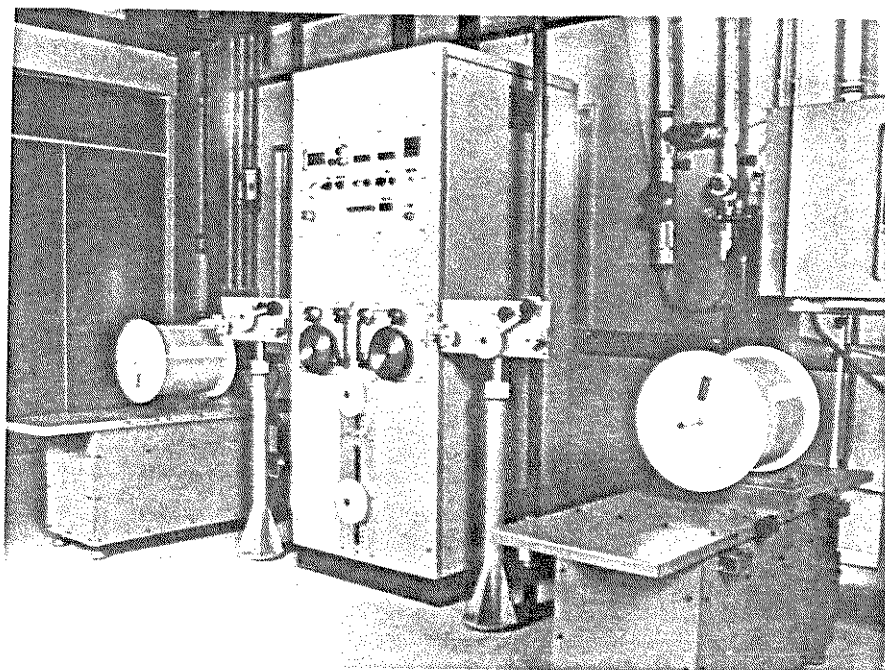


Figura 2.13: EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE TMC EM FIBRAS DE SÍLICA.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tendo em vista a compreensão dos diferentes aspectos que afetam a molhabilidade da superfície vítrea pelos materiais avaliados, estes foram estudados em termos de viscosidade, de tensão superficial e do uso de agentes redutores de tensão superficial.

O comportamento reológico dos oligômeros puros e diluídos e dos compostos fotocuráveis foi investigado a partir de curvas da viscosidade em função da tensão de cisalhamento. O efeito da temperatura no comportamento reológico e na viscosidade foi também investigado com o propósito de estabelecer condições para aplicação dos materiais sob fluxo newtoniano.

A energia livre de superfície dos compostos e seus componentes (oligômeros e monômeros) foi investigada a partir da tensão superficial medida pelo método do anel. O efeito da temperatura na tensão superficial dos oligômeros e do monômero acrilato usado em maior concentração foi também investigado.

A aditivação dos compostos fotocuráveis com agente redutor de tensão superficial (ARTS) foi avaliada, com o propósito de estabelecer condições mais adequadas para a aplicação dos materiais sob o aspecto da termodinâmica de superfície.

A adesão com a superfície vítrea foi investigada através de medidas da força necessária para remover filmes, obtidos a partir dos compostos fotocuráveis, e aplicados sobre placas planas de vidro soda lime de baixo álcali. Foi usado ângulo de 90° entre o filme removido e a placa vítrea. Inicialmente foram caracterizados os compostos descritos na Tabela 2.6, isto é, sem qualquer aditivo. Posteriormente foi caracterizado o composto que apresentou menor força de adesão (LMP-A-101) aditivado com um agente redutor de tensão superficial e com agentes de acoplagem silanos. A força de adesão foi investigada sob diversos aspectos, incluindo a composição química dos agentes silanos, a concentração do agente silano, o efeito da umidade do ambiente e o método de aplicação.

Para um conhecimento mais amplo dos materiais aqui estudados, estes foram caracterizados quanto a algumas propriedades de interesse para uso como revestimento de fibras ópticas de sílica. Estas propriedades não estão diretamente relacionadas com a adesão à superfície vítrea, e foram escolhidas pela sua influência na proteção óptica e mecânica das fibras, conforme descrito na literatura citada no Capítulo 1.

A força de remoção do revestimento da fibra foi avaliada, tendo em vista sua possível relação com a adesão do revestimento com a superfície vítrea.

A resistência mecânica de fibras revestidas com os compostos estudados foi avaliada tendo em vista a possível relação entre a adesão do revestimento e esta propriedade.

3.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS OLIGÔMEROS E COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS

Inicialmente os compostos e seus componentes foram caracterizados quanto às propriedades mais relevantes para a molhabilidade da superfície vítrea, aqui consideradas pelas propriedades reológicas e pela tensão superficial, conforme enfatizado por BARTON [56].

A primeira característica analisada foi o comportamento reológico, através da medida de viscosidade em função da tensão de cisalhamento [4], o que foi feito para diferentes temperaturas, conforme mostrado nas Figuras 3.1 a 3.2.

O comportamento reológico, conforme descrito por HEDIGER [75], pode ser analisado pela relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento ou de forma equivalente pela relação entre a viscosidade e a tensão de cisalhamento. Os resultados obtidos são apresentados na segunda forma, considerando a melhor visualização deste efeito nos materiais aqui avaliados.

O comportamento reológico dos oligômeros UA e EA em diferentes temperaturas é apresentado respectivamente nas Figuras 3.1 e 3.2. A alteração no comportamento reológico devido à diluição com 10% em peso de monômero monoacrilato (2-hidroxietil acrilato) é mostrada nas Figuras 3.3 e 3.4. Foram avaliados também os compostos fotocuráveis contendo além dos oligômeros, maiores concentrações de monômeros de diferentes funcionalidades, com composições descritas na Tabela 2.6. Os resultados são apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6.

A influência da temperatura na viscosidade foi estudada para os materiais acima e os resultados são apresentados nas Figuras 3.7 a 3.11. A viscosidade para cada temperatura foi tomada como o valor médio na faixa de maior precisão do viscosímetro, equivalente a tensões de cisalhamento de 48 a 143 dyn/cm², com exceção dos dados para o oligômero UA, onde foi usada a viscosidade média na faixa de 279 a 890 dyn/cm². Deve-se destacar que os níveis de taxa de cisalhamento (e tensão de cisalhamento) estimados para os processos de aplicação dos compostos em placas planas e na fibra estão dentro da faixa avaliada. As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam respectivamente os resultados para os oligômeros puros e diluídos com 10% de monômero monoacrilato (2-hidroxietil acrilato). Os resultados para os compostos descritos na Tabela 2.6 são apresentados na Figura 3.9.

A Figura 3.10 apresenta o comportamento da viscosidade em função da temperatura para diversas composições contendo o oligômero UA.

Para todos os materiais avaliados, a relação entre viscosidade e temperatura pode ser associada com boa correlação a um ajuste de potência onde

$$\eta = a T^b$$

onde η é a viscosidade (P); T é a temperatura (°C); a e b são os coeficientes da curva de potência. A Tabela 3.1 apresenta os coeficientes e os fatores de correlação para os materiais avaliados.

Tabela 3.1: EQUAÇÕES DAS CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

MATERIAL	COEFICIENTES		FATOR DE CORRELAÇÃO
	a	b	
UA	$2,53 \times 10^7$	- 2,93	0,99
EA	$3,54 \times 10^{11}$	- 5,80	1,00
UA (10% 2HEA)	$2,04 \times 10^7$	- 3,09	1,00
EA (10% 2HEA)	$1,82 \times 10^8$	- 4,17	1,00
LMP-A-101	$1,54 \times 10^4$	- 1,84	1,00
LMP-A-201	$1,21 \times 10^4$	- 1,90	1,00

A Figura 3.11 condensa os resultados anteriores sob forma de curvas da viscosidade em função do recíproco da temperatura absoluta.

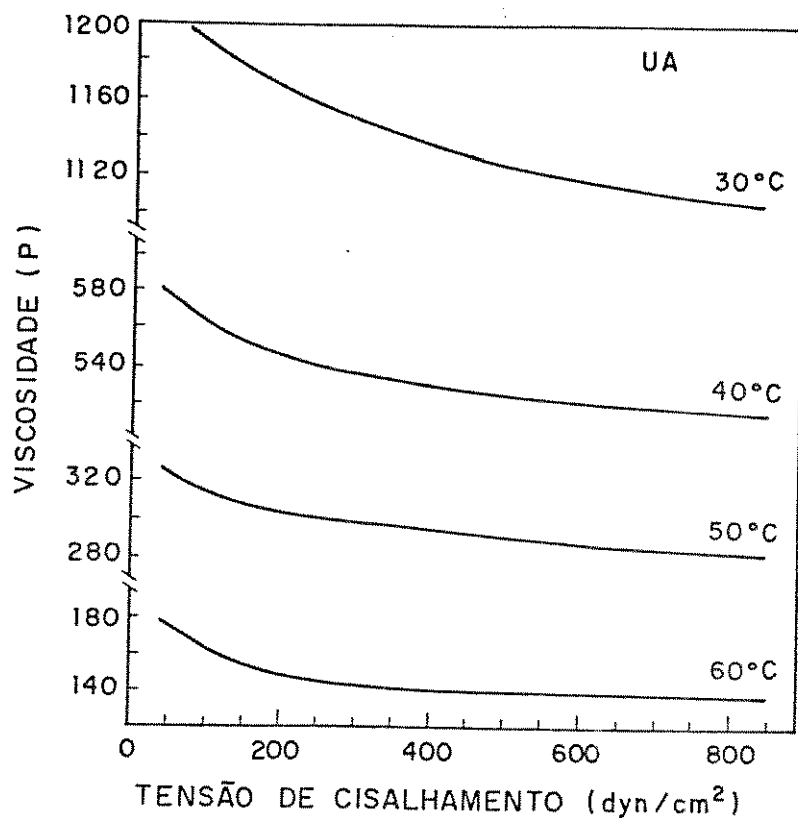


Figura 3.1: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO UA).

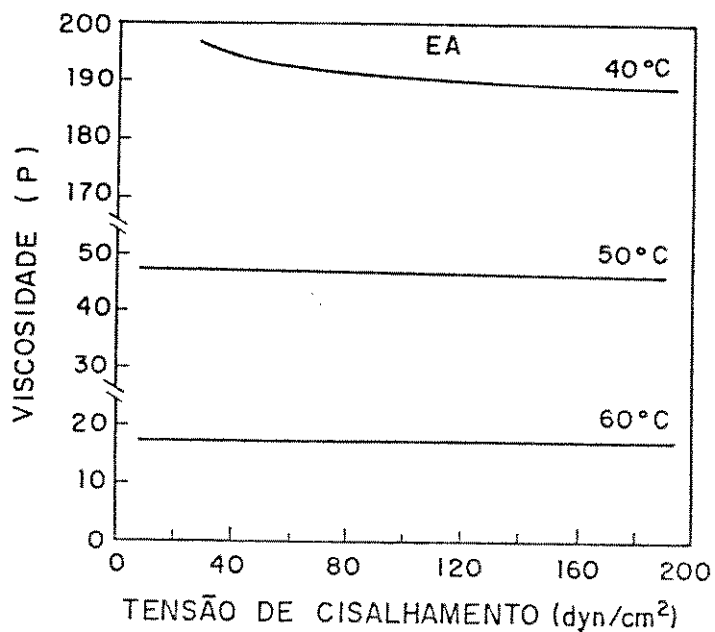


Figura 3.2: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO EA).

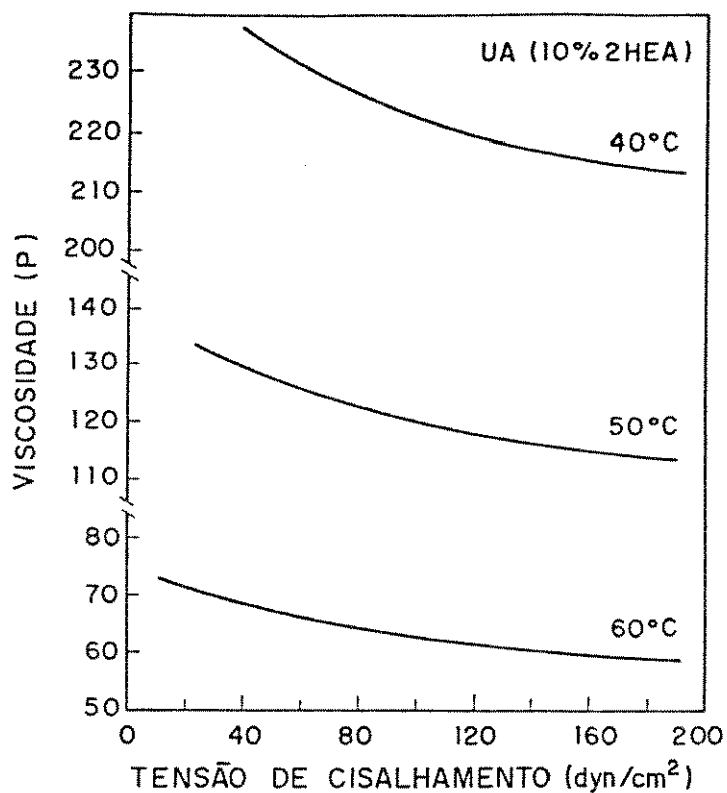


Figura 3.3: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO UA COM 10% 2HEA).

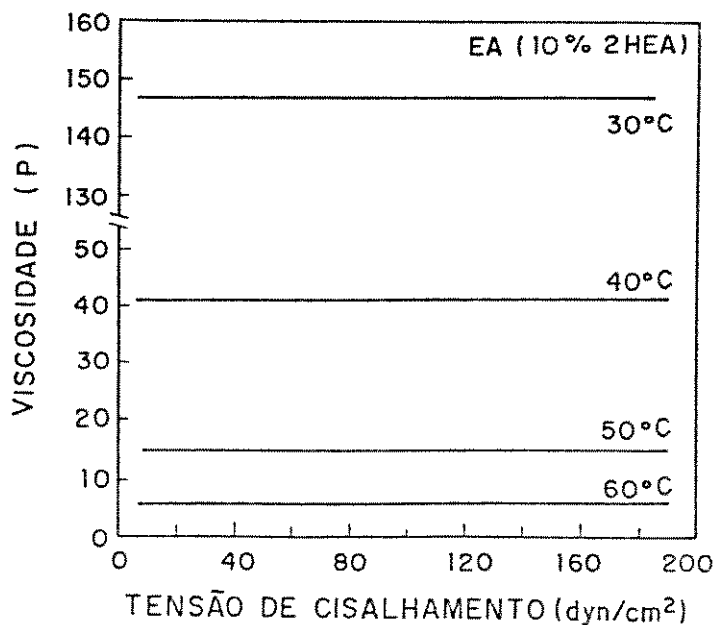


Figura 3.4: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (OLIGÔMERO EA COM 10% 2HEA).

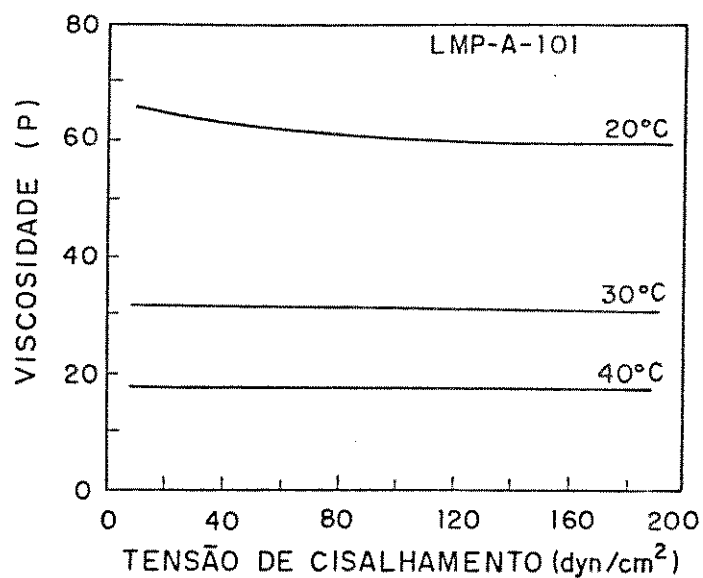


Figura 3.5: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (LMP-A-101).

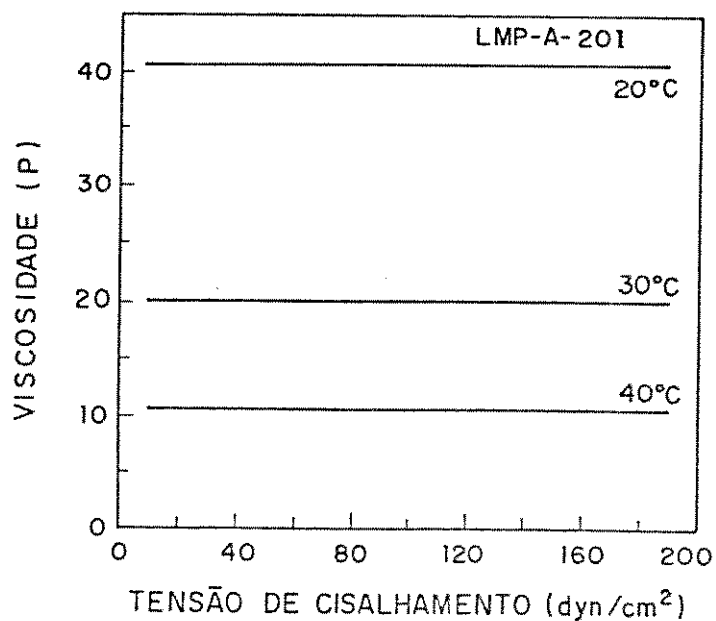


Figura 3.6: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TENSÃO DE CISALHAMENTO (LMP-A-201).

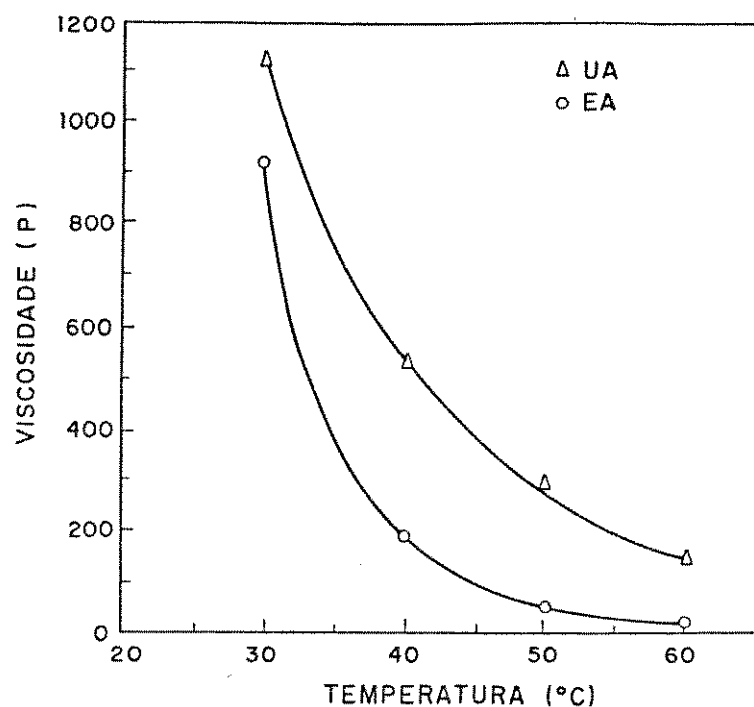


Figura 3.7: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (OLIGÔMEROS UA E EA).

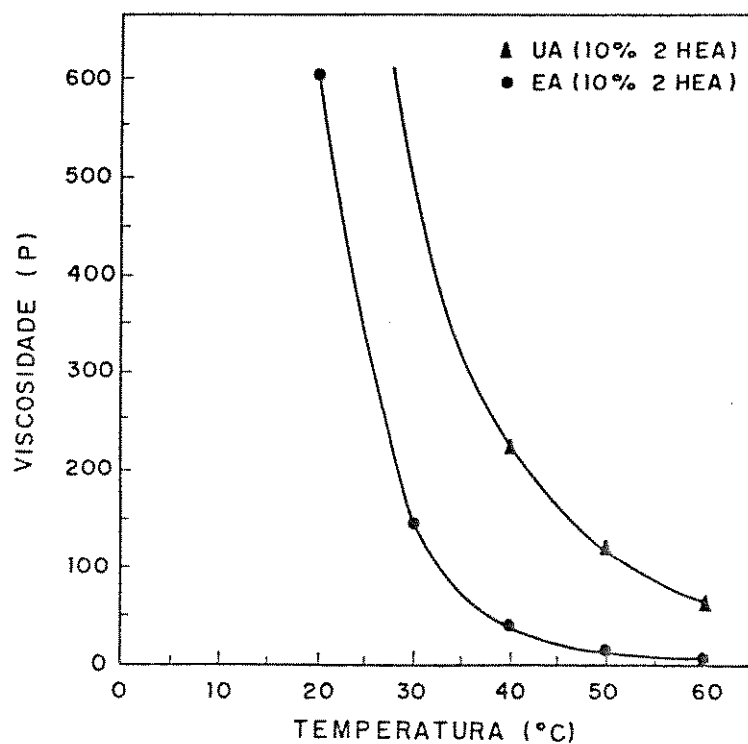


Figura 3.8: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (OLIGÔMEROS UA E EA COM 10% DE 2HEA).

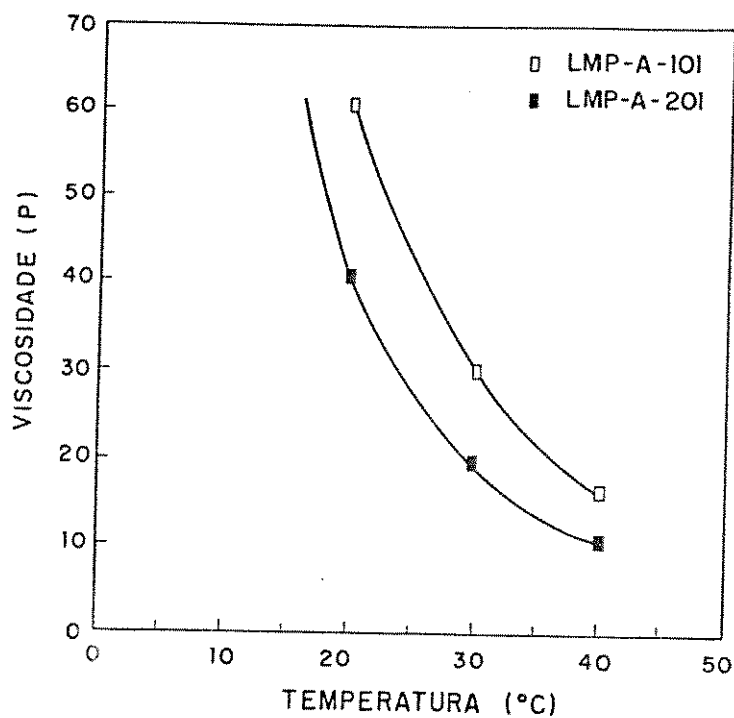


Figura 3.9: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (LMP-A-101 E LMP-A-201).

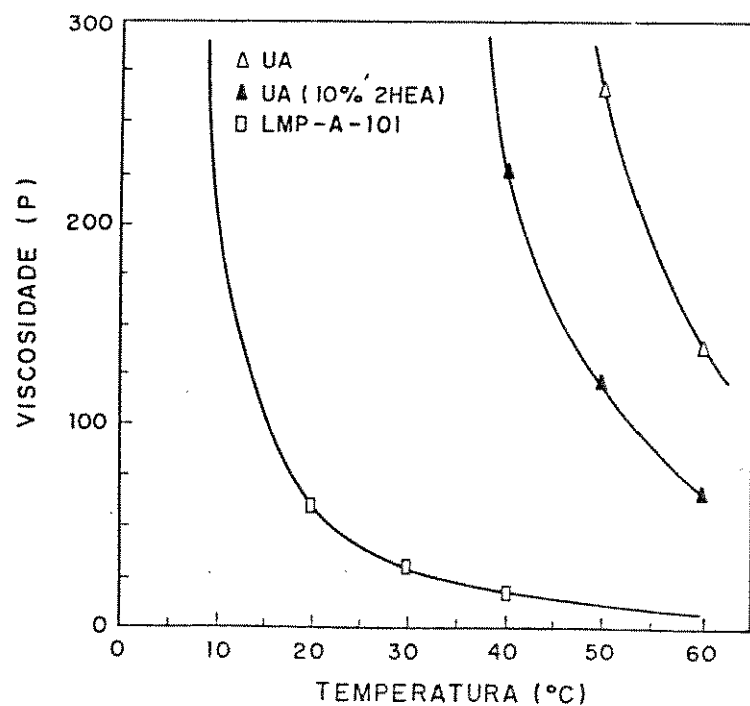


Figura 3.10: VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA (COMPOSTOS À BASE DO UA).

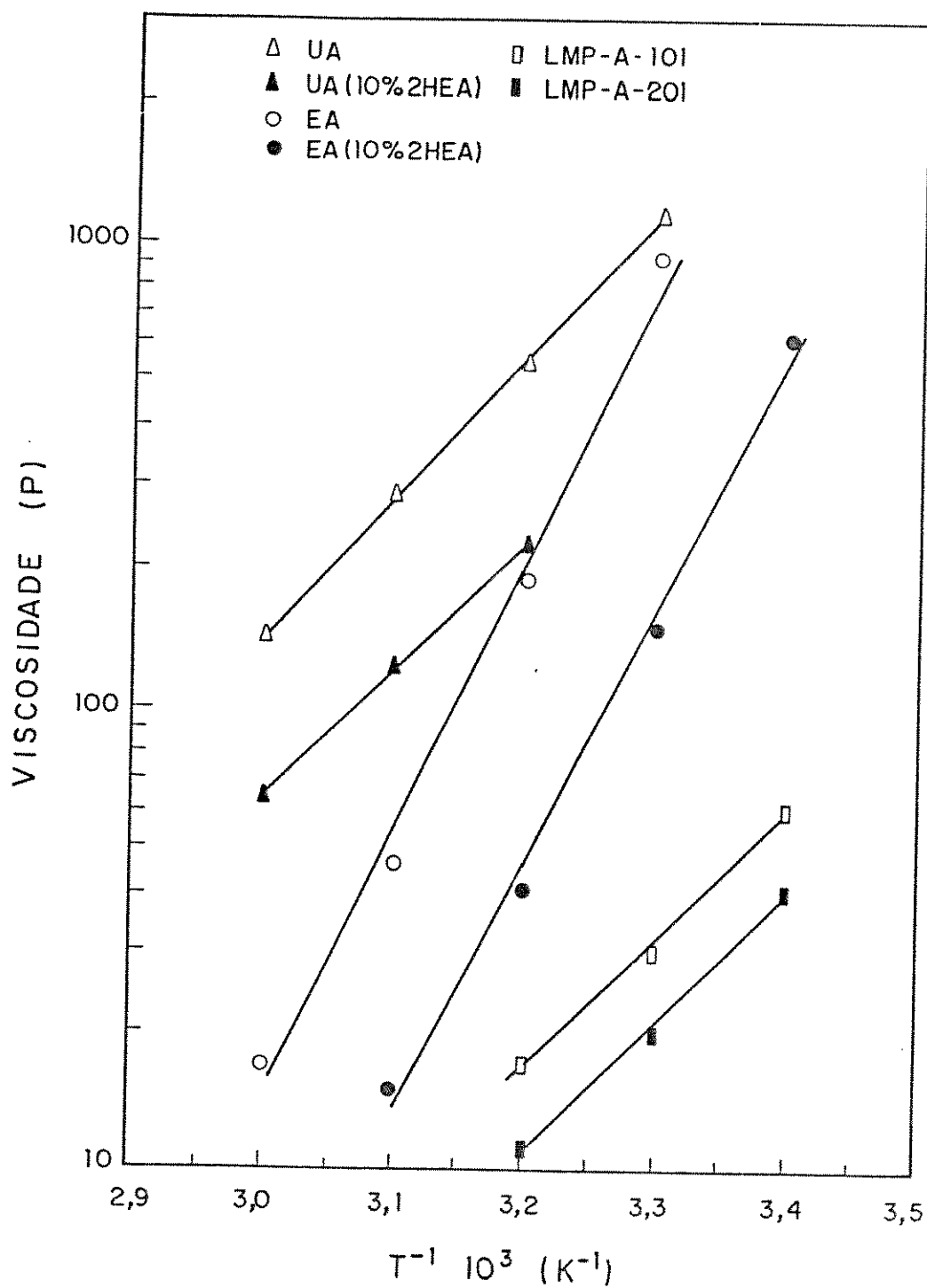


Figura 3.11: VISCOSIDADE VERSUS RECÍPROCO DA TEMPERATURA ABSOLUTA.

O comportamento reológico do oligômero uretano acrilato indicou forte desvio do comportamento newtoniano para todas as temperaturas avaliadas. O oligômero epóxi acrilato apresentou desvio de menor amplitude e somente para as menores temperaturas avaliadas. Pelo tipo do desvio, os materiais puderam ser classificados como pseudo plásticos.

O oligômero uretano acrilato também apresentou viscosidade substancialmente mais elevada que o epóxi acrilato para toda a faixa de temperatura, como mostrado na Figura 3.7, o que foi atribuído ao maior comprimento de suas cadeias moleculares conforme indicado pelo peso molecular ponderal médio, cujo valor foi avaliado em 9174 para o uretano acrilato e em 632 para o epóxi acrilato (Tabela 2.1).

Conforme descrito por SPERLING ^[76], a viscosidade de moléculas de relativamente alto peso molecular, está fundamentalmente relacionada com algumas poucas características moleculares básicas envolvendo a taxa de movimento molecular e o entrelaçamento de cadeias. Além disso, a capacidade das cadeias deslizarem umas sobre as outras à medida que a temperatura é aumentada, governa a dependência da viscosidade com a temperatura.

O desvio do comportamento newtoniano observado principalmente para o oligômero uretano acrilato foi atribuído ao longo comprimento de suas cadeias moleculares, ao seu entrelaçamento e também à existência de ligações químicas, principalmente envolvendo ligação uretânica. Devido ao seu caráter polar, os átomos da carbonila e da amina apresentam momento dipolo, com átomos de oxigênio e de nitrogênio apresentando carga negativa, enquanto os átomos de carbono e hidrogênio têm carga positiva. Desta forma, átomos com cargas opostas de segmentos da mesma molécula ou de moléculas diferentes são atraídos entre si, formando interações dipolo – dipolo e resultando numa pseudo reticulação, semelhante à discutida por KALLENDORF ^[62]. Tais ligações químicas podem ser classificadas como levemente covalentes. Desta forma, as moléculas quando submetidas a tensões de cisalhamento tendem a alinharem-se na direção da tensão aplicada mas encontram resistência devido ao alto grau de entrelaçamento dos seus segmentos e também têm que romper parte das ligações químicas descritas acima. De acordo com os resultados obtidos, esta resistência é mais facilmente eliminada com a aplicação de maiores tensões de cisalhamento e pelo aumento da temperatura.

O afastamento das moléculas dos oligômeros pela introdução de moléculas de menor peso molecular e de baixa interação intermolecular provoca a redução da viscosidade e da amplitude do desvio do comportamento newtoniano, o que é atribuído à redução do entrelaçamento e da densidade de ligações químicas da pseudo reticulação. A diluição dos oligômeros uretano e epóxi acrilato com 10% em peso de 2-hidroxietil acrilato (2HEA) conforme

mostrado nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.8 permitiu a verificação deste efeito discutido por ERICKSON [58]. A baixa viscosidade do monômero utilizado (5,7 cP a 15,5 °C) resultou na redução acentuada da viscosidade para os dois oligômeros e principalmente para o epóxi acrilato. De forma análoga, o efeito da adição do monômero na amplitude do desvio do comportamento newtoniano foi mais acentuado no epóxi acrilato que no uretano acrilato.

A partir dos resultados acima, e com vistas à adequação das propriedades reológicas às condições de aplicação destes materiais como revestimento de fibras ópticas, foram elaborados dois compostos denominados LMP-A-101 e LMP-A-201, contendo aproximadamente 55% em peso de oligômeros e 42% em peso de monômeros de diferentes funcionalidades. As formulações destes compostos estão descritas na Tabela 2.6.

Como pode ser visto das Figuras 3.5, 3.6 e 3.9, a adição de monômeros de baixa viscosidade (0,2 a 7 cP a 25°C, Tabela 2.2) resultou na redução acentuada da viscosidade e na eliminação do desvio do comportamento newtoniano para as temperaturas avaliadas. Devido ao menor peso molecular do epóxi acrilato, sua introdução no composto LMP-A-201 reduz sensivelmente a viscosidade em comparação com a do composto LMP-A-101.

Conforme descrito por HEDIGER [75], formas para a dependência da viscosidade com a temperatura podem ser estabelecidas, contudo sem validade universal. A dependência encontrada para os materiais avaliados (na faixa de temperatura considerada) pode ser associada com boa correlação a um ajuste de potência conforme indicado na Tabela 3.1. Esta dependência acentuada possibilita o controle da viscosidade de aplicação e a consequente otimização da molhabilidade, simultaneamente à manutenção da temperatura em níveis adequados quanto à estabilidade térmica temporal dos compostos. De acordo com o proposto por SINKA [59], temperaturas acima de 50 °C não são recomendadas por longos períodos devido à possível deterioração ou polimerização dos compostos.

3.2 TENSÃO SUPERFICIAL DOS OLIGÔMEROS E COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.

A tensão superficial dos compostos otimizados quanto à viscosidade foi avaliada (conforme descrito em 2.3.3) e é apresentada nas Figuras 3.12 a 3.15 e nas Tabelas 3.2 e 3.3.

A Figura 3.12 apresenta as curvas de tensão superficial dos oligômeros UA e EA e do monômero 2HEA em função da temperatura. A Tabela 3.2 apresenta os coeficientes de

temperatura da tensão superficial para os mesmos materiais, bem como as faixas de temperatura associadas, que foram escolhidas considerando a viscosidade dos oligômeros e de modo a reduzir a evaporação no caso do monômero.

Tabela 3.2: COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA TENSÃO SUPERFICIAL.

MATERIAL	$\Delta\gamma / \Delta T$ (dyn/cm °C)	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)
UA	- 0,19	38 - 55
EA	- 0,25	24 - 53
2HEA	- 0,10	11 - 42

O efeito da concentração do monômero 2HEA na tensão superficial dos oligômeros UA (38,5 °C) e EA (24 °C) é apresentado na Figura 3.13. A Tabela 3.3 apresenta a tensão superficial dos compostos fotocuráveis (ver Tabela 2.6) e de seus componentes.

Tabela 3.3: TENSÃO SUPERFICIAL DOS COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS E SEUS COMPONENTES.

MATERIAL	TENSÃO SUPERFICIAL a 24°C (dyn/cm)	CONCENTRAÇÃO NOS COMPOSTOS (%)
COMPONENTES UA	46 (1)	40 - 55
EA	50,6 +/- 0,4	0 - 14
2HEA	38,9 +/- 0,0	25
TRPGDA	33,5 +/- 0,1	14
PETRA	38,3 +/- 0,1	3
COMPOSTOS LMP-A-101	38,6 +/- 0,2	N.A.
LMP-A-201	38,8 +/- 0,0	N.A.

(1) estimado por extrapolação.

A aditivação dos compostos LMP-A-101 e LMP-A-201 com agentes redutores de tensão superficial (ARTS) foi investigada e as Figuras 3.14 e 3.15 apresentam a tensão superficial em função da concentração do aditivo.

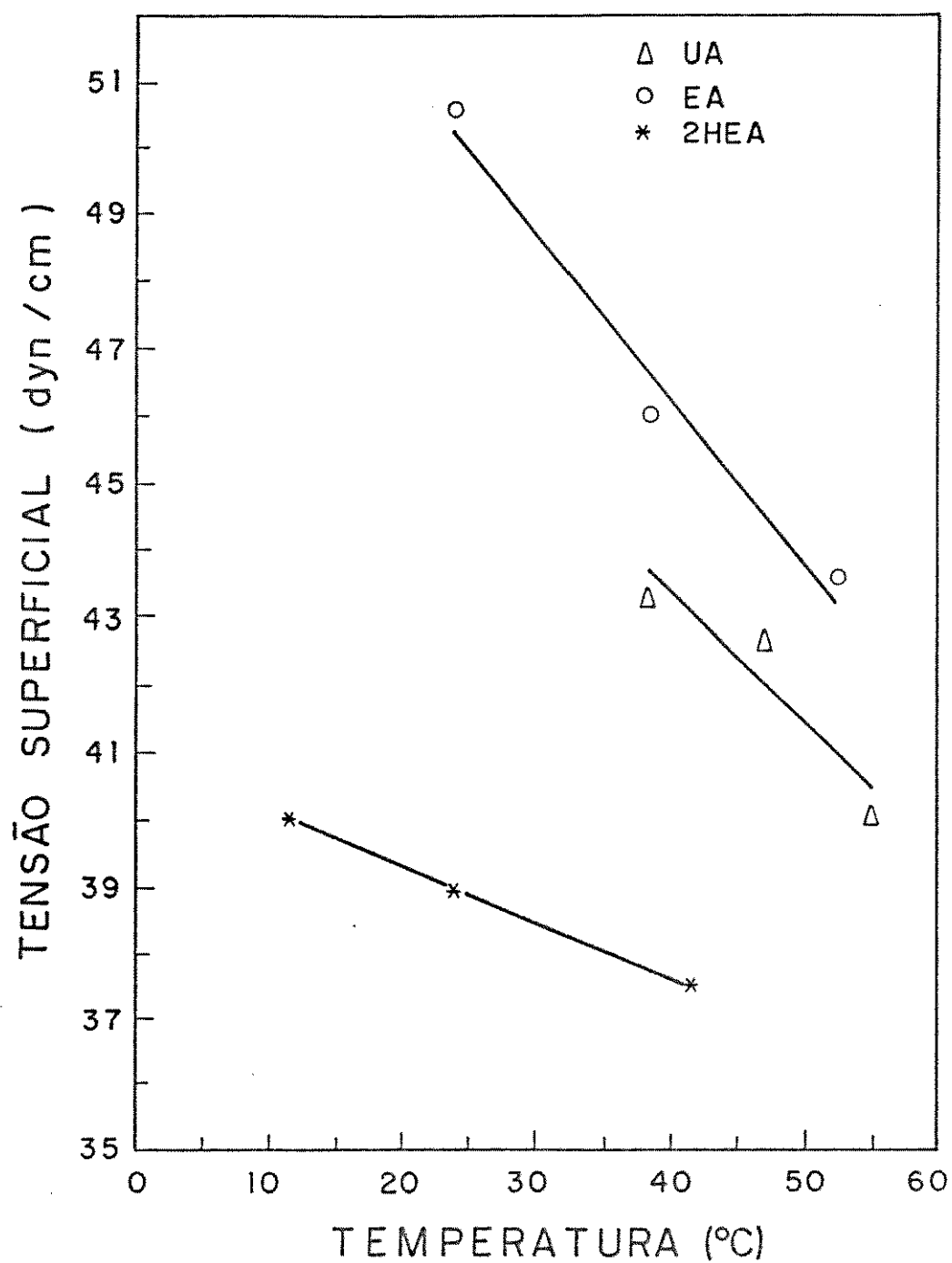


Figura 3.12: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A TEMPERATURA.

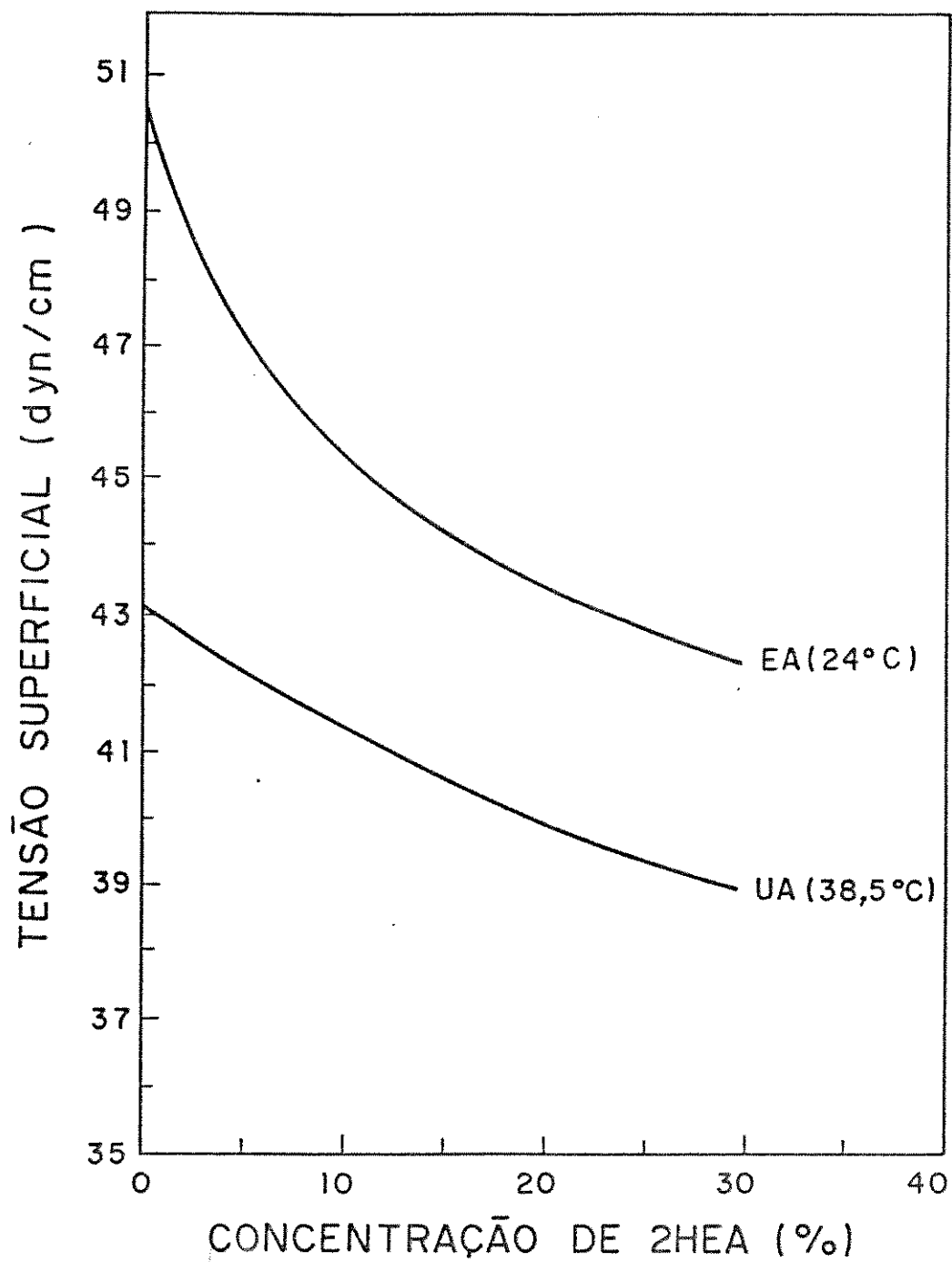


Figura 3.13: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO 2HEA.

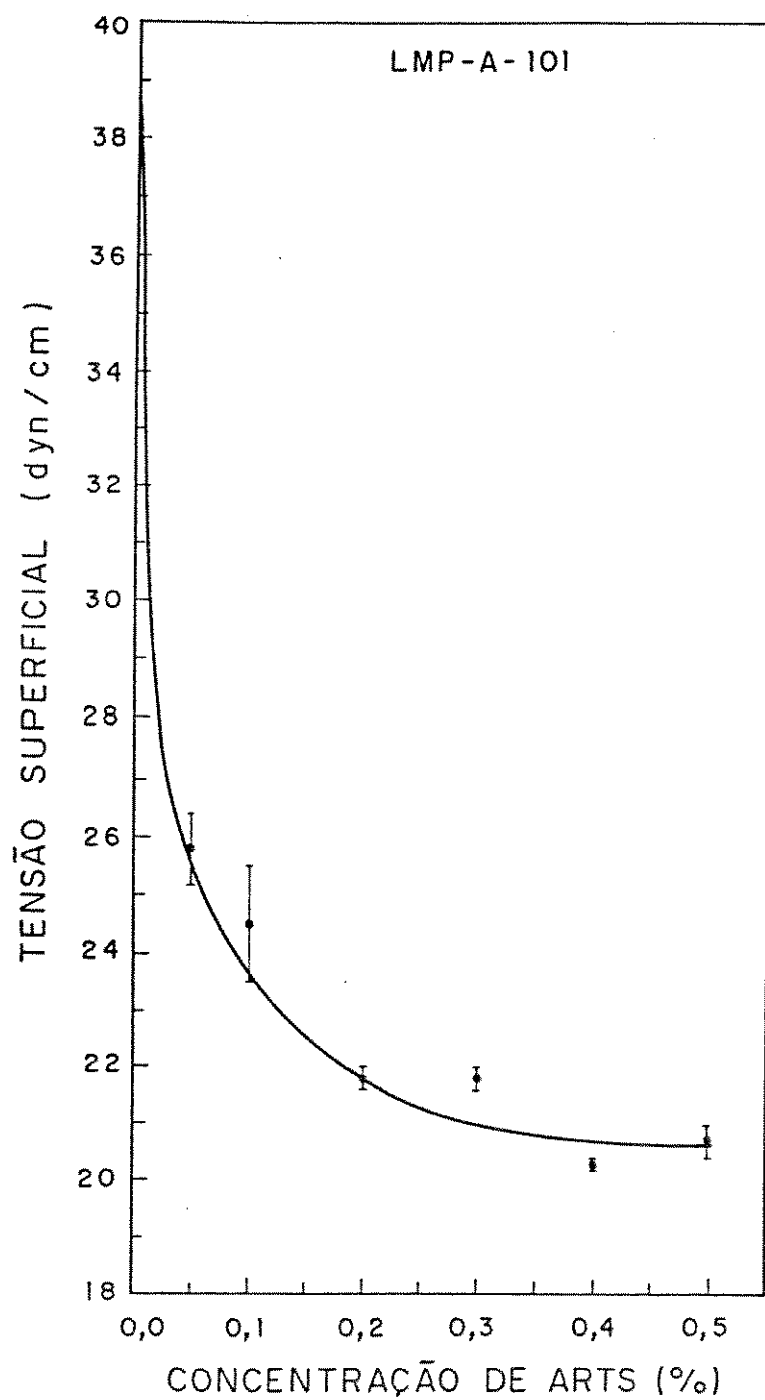


Figura 3.14: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DO AGENTE REDUTOR FLUORADO (COMPOSTO LMP-A-101).

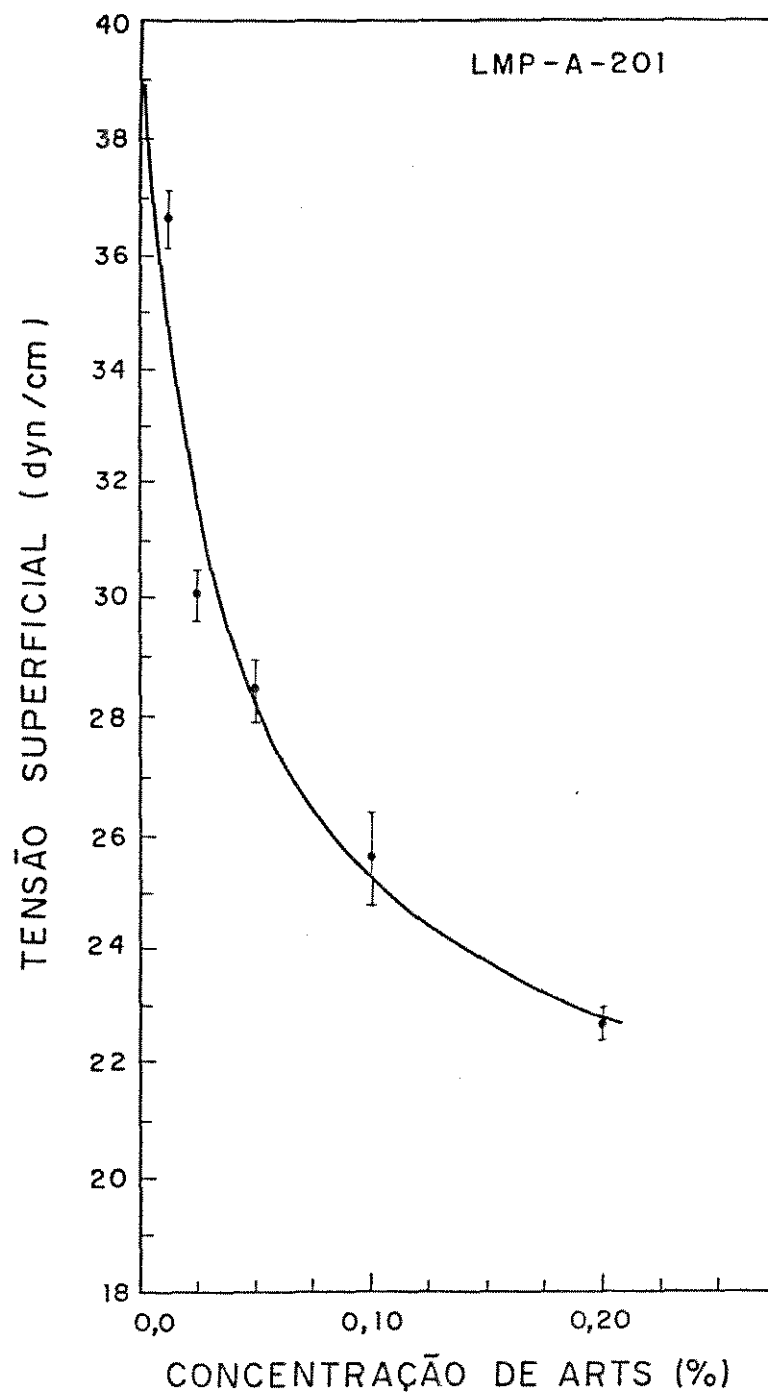


Figura 3.15: VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL COM A CONCENTRAÇÃO DO AGENTE REDUTOR FLUORADO (COMPOSTO LMP-A-201).

A tensão superficial para temperatura de 25 °C (Tabela 3.3) indicaram maiores valores para os oligômeros e um mínimo de 33,3 dyn/cm para um dos monômeros (TRPGDA). Os compostos apresentaram valores intermediários.

A tensão superficial dos compostos, conforme prevista por BARTON ^[56] não pode ser estimada por regra de mistura pois a composição na interface (no caso, líquido – ar) é diferente da composição total, devido à tendência da diminuição da tensão superficial pela maior concentração dos compostos de mais baixa tensão superficial na interface. Desta forma, os valores medidos para os compostos são bastante próximos entre si, apesar da diferença da tensão superficial dos dois oligômeros e estão abaixo dos calculados por uma regra de mistura a partir das concentrações parciais, o que foi atribuído à maior concentração na superfície do componente de menor tensão superficial.

O controle da tensão superficial pela temperatura não resultou na mesma eficiência obtida para o controle da viscosidade como pode ser visto pelos baixos coeficientes de temperatura da tensão superficial ($\Delta\gamma / \Delta T$, Tabela 3.2) e pela Figura 3.12. Os maiores coeficientes dos oligômeros foram atribuídos aos mesmos mecanismos moleculares responsáveis pelo desvio do comportamento newtoniano pois com o aumento da temperatura, a maior energia cinética das moléculas reduz a intensidade das interações moleculares e como estas interações são mais fortes nos oligômeros, seus coeficientes de temperatura são maiores (em módulo).

A redução da tensão superficial pela adição dos monômeros não resultou na mesma eficiência obtida para a viscosidade. Como pode ser visto na Figura 3.13, a adição de até 30% de 2-hidroxietil acrilato (2HEA) reduziu suavemente a tensão superficial dos oligômeros para valores próximos ao do monômero. Como a tensão superficial dos monômeros tipicamente utilizados para estes compostos tem valores bastante superiores aos sugeridos na literatura para otimização da molhabilidade, a diluição dos oligômeros com monômeros multifuncionais pouco contribui para a obtenção das condições ótimas de molhabilidade, sob o aspecto da tensão superficial.

Podemos considerar os valores obtidos acima para os compostos como suficientes para o seu espalhamento na superfície vítrea de acordo com o critério do coeficiente de espalhamento descrito por BARTON ^[56], pois vidros silicatos têm tensão superficial na faixa 200 – 360 dyn/cm na temperatura de fusão, com dependência suave com a temperatura ($\Delta\gamma / \Delta T$ entre – 0,004 e – 0,02 dyn/(cm °C)^[77] e a energia livre interfacial dos compostos nos vidros silicatos pode ser estimada em torno de 15 dyn/cm ^[68]. Contudo, sendo o contato interfacial uma função da tensão

superficial do líquido, tornou-se desejável a obtenção de valores na faixa 20 – 25 dyn/cm conforme sugerido na literatura.

A adição de pequenas quantidades (0,05 a 0,5% em peso) de agentes surfatantes aos compostos resultou na obtenção de valores de tensão superficial no nível desejado. Como mostrado nas Figuras 3.14 e 3.15, a adição de 0,05% em peso resultou na redução da tensão superficial de 38,6 dyn/cm para 26 dyn/cm para o composto LMP-A-101 e de 38,8 dyn/cm para 27 dyn/cm para o composto LMP-A-201. A redução da tensão superficial apresentou um comportamento assintótico com um valor mínimo em torno de 21 dyn/cm, a partir de 0,5% em peso do agente redutor de tensão superficial.

A adição deste componente com atividade de superfície em um sistema multi componente resultou numa região interfacial que difere da mistura como um todo, e as diferenças causaram a diminuição observada da tensão superficial pois o componente que apresenta atividade de superfície tem um excesso de concentração na interface termodinamicamente favorecido pela redução da energia livre total de superfície do sistema.

A adição do agente redutor de tensão superficial fluorado ao composto à base de oligômero uretano acrilato resultou na redução da tensão superficial aos limites previstos por ALM ^[69] a partir de revestimentos termocuráveis de epóxi com alto teor de sólidos e o valor mínimo obtido está bastante próximo à tensão superficial do próprio aditivo que é de 19,8 dyn/cm. Podemos supor que a orientação de cada molécula de ARTS na superfície do composto esteja de modo que sua porção hidrófila (cabeça alquil éster) fique alinhada para dentro do corpo do líquido, enquanto sua porção hidrófoba (cauda fluorcarbônica) fique alinhada para fora do líquido, resultando na formação de uma camada superficial de surfatante. Além disso, a adição de até 0,5% em peso de ARTS não causou qualquer alteração na viscosidade do composto em todas as temperaturas avaliadas, confirmando sua baixa concentração no interior do líquido.

3.3 ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO

Alguns dos compostos submetidos ao processo de análise da molhabilidade descrita anteriormente foram caracterizados quanto à força de adesão a placas planas de vidro. Os resultados descritos na Tabela 3.4 permitem a discussão de alguns dos aspectos importantes para a adesão dos compostos fotocuráveis a superfícies vítreas.

A adesão de filmes obtidos a partir dos compostos fotocuráveis foi medida conforme descrito em 2.3.5, para condição de armazenamento C1 (50 +/- 5% UR, 23 +/- 2 °C, 7 dias). A Tabela 3.4 apresenta os valores obtidos para os compostos LMP-A-101 e LMP-A-201 (descritos na Tabela 2.6), assim como para o composto LMP-A-101 aditivado com agente redutor de tensão superficial (ARTS) e agentes de acoplagem silano.

Tabela 3.4: FORÇA DE ADESÃO A PLACAS PLANAS DE VIDRO.

FORMULAÇÃO BÁSICA	ARTS		SILANO		FORÇA DE ADESÃO (gf)
	% PESO	TIPO	% PESO	TIPO	
LMP-A-101	-	-	-	-	17 +/- 1
LMP-A-101	0,2	FC430	-	-	26 +/- 4
LMP-A-101	-	-	0,5	Z6020	67 +/- 2
LMP-A-101	-	-	0,5	Z6030	22 +/- 2
LMP-A-101	-	-	0,5	A174	22 +/- 1
LMP-A-101	-	-	0,5	MEMO	29 +/- 2
LMP-A-101	-	-	0,5	Z6032	39 +/- 4
LMP-A-101	-	-	0,5	A1100	40 +/- 1
LMP-A-101	-	-	0,5	AMEO	68 +/- 3
LMP-A-101	-	-	0,5	VTMO	27 +/- 4
LMP-A-101	-	-	0,5	GLYMO	34 +/- 1
LMP-A-201	-	-	-	-	51 +/- 4

Inicialmente, comparando os valores obtidos para os compostos LMP-A-101 e LMP-A-201, notamos o efeito causado pela substituição de parte do oligômero UA por EA, que resultou num aumento sensível da adesão (de 17 para 51 gf). Este efeito foi atribuído à presença da funcionalidade hidroxila (OH) no oligômero epóxi acrilato. Acredita-se que estes grupos reajam com os grupos silanóis da superfície vítrea com a formação de ligações siloxanas, as quais servem de união entre o composto orgânico e o vidro, num mecanismo similar ao proposto para a reação dos agentes de acoplagem silano com a superfície vítrea, conforme discutido em 1.7.3 (Figura 1.20).

O efeito da adição de agente redutor de tensão superficial (ARTS) na força de adesão pode ser observado comparando-se os valores obtidos para a formulação LMP-A-101 sem e com

o aditivo (FC 430). Como visto na Figura 3.14, a adição de 0,5% em peso de FC 430 reduziu a tensão superficial do composto LMP-A-101 de 38,5 para 21,8 dyn/cm. Esta redução de acordo com mecanismo discutido por BARTON [56], resultou num maior contato interfacial entre o composto e a superfície vítrea, permitiu uma maior interação entre grupos químicos dos dois materiais, responsável pelo aumento da força de adesão de 17 para 26 gf, indicando a otimização da molhabilidade como uma condição necessária mas não suficiente para o estabelecimento de alta força de adesão para os compostos avaliados.

A adição de agentes de acoplagem silanos ao composto LMP-A-101 permitiu a obtenção de forças de adesão superiores à obtida pela adição do oligômero epóxi acrilato. Além disso, todos os silanos utilizados resultaram num aumento no valor medido para a força de adesão. A análise da efetividade do aumento da força de adesão considerando o grupo R responsável pela reação com o polímero orgânico (composto fotocurável) indicou que para os tipos avaliados a funcionalidade amino foi a mais efetiva e a ordem crescente de efetividade encontrada foi a que se segue:

metacrilato < vinil < epóxi (anel oxirano) < vinilbenzil + amino < amino

O efeito do uso combinado do ARTS e do silano resultou num comportamento sinérgico, como pode ser visto pelos resultados mostrados na Tabela 3.5. A redução da tensão superficial pela adição de ARTS aumentou a molhabilidade e consequentemente a força de adesão para o composto contendo ou não o silano. O composto contendo ARTS e silano apresentou o valor mais elevado de força de adesão, indicando que a concentração das moléculas de ARTS na superfície, do revestimento, isto é, na interface vidro – revestimento não concorreu com a presença de moléculas de silano e nem reduziu a eficiência da reação do silano, medida pela força de adesão.

Tabela 3.5: SINERGIA ARTS - SILANO.

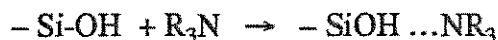
ARTS		SILANO		γ (dyn/cm)	F_A (gf)
% peso	tipo	% peso	tipo		
-	-	-	-	38,6 +/- 0,2	17 +/- 1
0,2	FC430	-	-	21,8 +/- 0,2	26 +/- 4
-	-	0,5	Z6020	39,3 +/- 0,1	67 +/- 2
0,2	FC430	0,5	Z6020	23,1 +/- 0,6	79 +/- 1

Formulação básica: LMP-A-101

Acondicionamento: 50 +/- 5% UR, 23 +/- 2 °C, 7 dias

Analisando os grupos químicos presentes nos compostos, podemos supor que as interações químicas que resultam na adesão variam de interações dipolo – dipolo a ligações iônicas ou covalentes, sendo provável a ocorrência simultânea dos diversos tipos. Informações da literatura [44,45,61] sugerem as seguintes interações como as mais prováveis de ocorrer com os grupos silanóis da superfície vítrea:

– interações dipolo – dipolo com aminas (dos silanos)



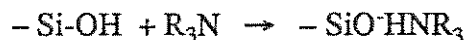
– interações dipolo – dipolo com carbonilas (dos oligômeros, monômeros e silanos)



– ligações covalentes com a hidroxila (dos silanos, do oligômero epóxi acrilato e dos monômeros)



– ligações iônicas com aminas (dos silanos)



Estas considerações podem ser feitas tanto para a reação com a superfície vítrea como para a reação com o composto orgânico. O grupo amino, por exemplo, pode reagir com a

superfície vítrea e com grupos do revestimento, tornando bastante complexa a análise da reação interfacial. Considerando os resultados medidos para a força de adesão, podemos supor que entre estas interações as que efetivamente mais contribuíram para a adesão na interface vidro – revestimento para os compostos à base de uretano acrilato foram as associadas ao grupo amina, que incluem as ligações iônicas e as interações dipolo – dipolo.

A dependência da força de adesão com a concentração do silano foi avaliada para o material considerado mais efetivo na análise anterior (Z 0020). Os resultados apresentados na Figura 3.16 indicaram o aumento da força de adesão com a concentração e o saturamento deste efeito para concentrações acima de 0,8% em peso, com um comportamento assintótico para um valor máximo em torno de 90 gf. O nivelamento observado pode ser entendido em termos da natureza química dos processos de adesão e de corrosão sob tensão. As falhas na rede siloxana e as ligações químicas estiradas, que resultam nos grupos silanóis da superfície vítrea (ver Figura 1.11) não são somente os sítios para corrosão sob tensão mas também os mais ativos para outras ligações químicas tais como as de adesão do revestimento. Considerando o número finito de sítios presentes, o nivelamento da adesão deve ser esperado e foi atribuído ao consumo dos grupo silanóis da superfície vítrea pela reação com os silanos. Como o grau de hidroxilação da superfície vítrea, isto é a concentração de grupos silanóis depende de uma série de fatores listados por ILLER ^[43] (entre eles a composição do óxido, o tipo e quantidade de impurezas, a história térmica, o tempo e a temperatura de exposição ao vapor de água) podemos esperar que o nível de saturação dependa do conjunto superfície vítrea – silano – composto fotocurável tanto em termos de concentração de silano quanto em termos de força máxima de adesão.

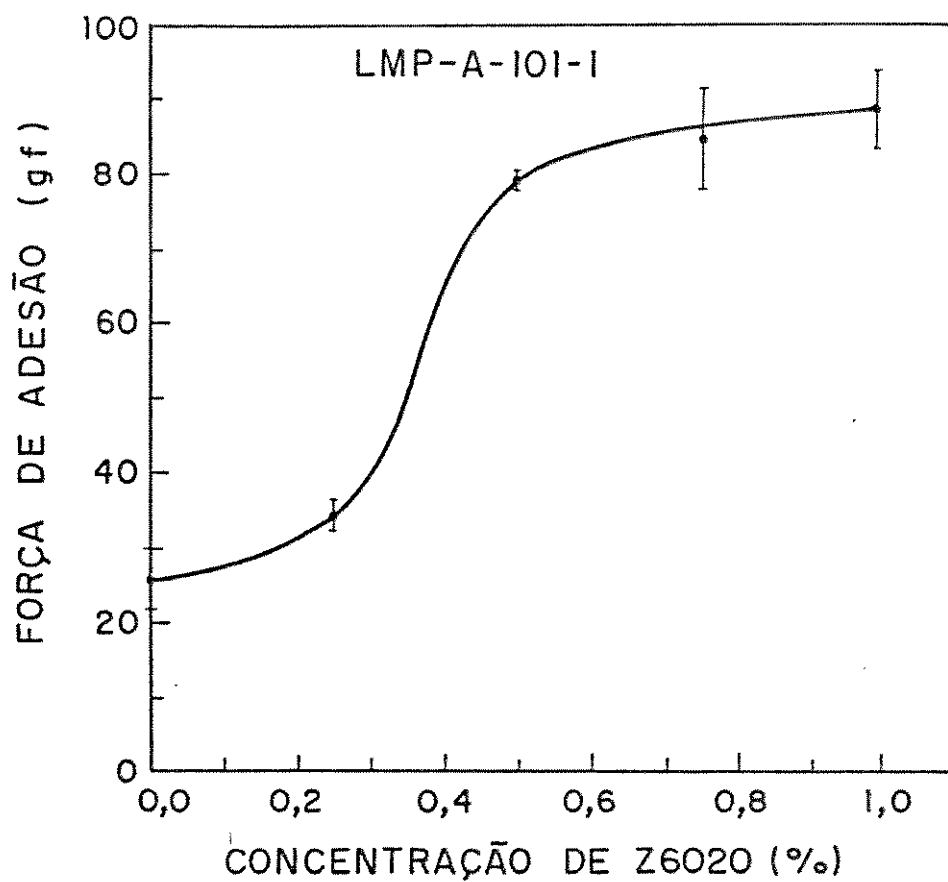


Figura 3.16: VARIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE SILANO (COMPOSTO LMP-A-101).

A estabilidade da ligação interfacial entre grupos químicos do revestimento e da superfície vítrea quanto ao ataque hidrolítico foi investigada e a relação entre a força de adesão e a umidade relativa do ambiente para o composto LMP-A-101 (com 0,2% de FC 430 e 0,5% de Z6020) e LMP-A-201 é mostrada respectivamente nas Figuras 3.17 e 3.18. O ajuste dos resultados por meio de regressão linear resultou nas equações abaixo:

$$\text{LMP-A-101} \quad F_A(\text{gf}) = 155,10 - 1,54 \text{ UR} (\%) \quad (r = 1,0)$$

$$\text{LMP-A-201} \quad F_A(\text{gf}) = 100,90 - 1,01 \text{ UR} (\%) \quad (r = 0,99)$$

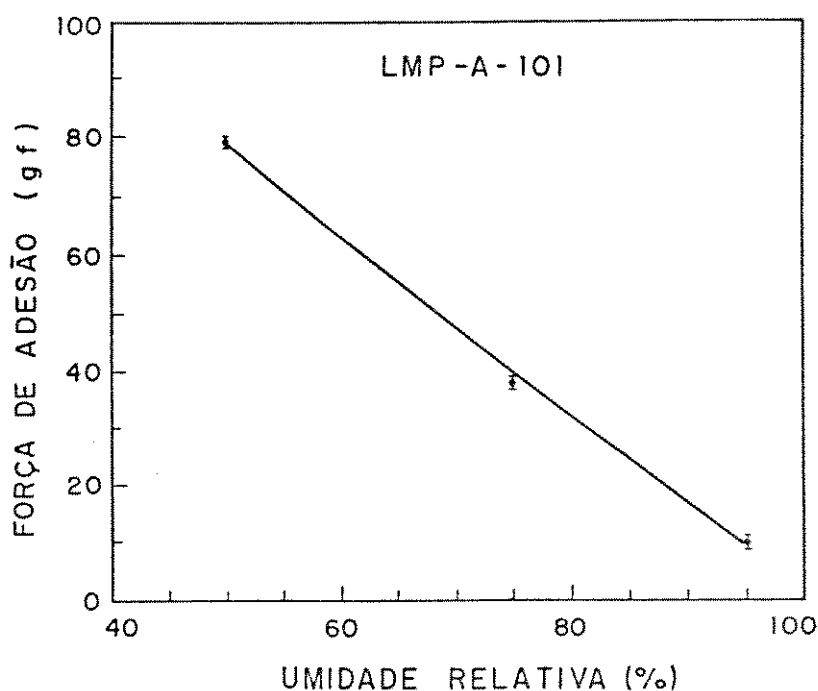


Figura 3.17: VARIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO COM A UMIDADE RELATIVA (LMP-A-101).

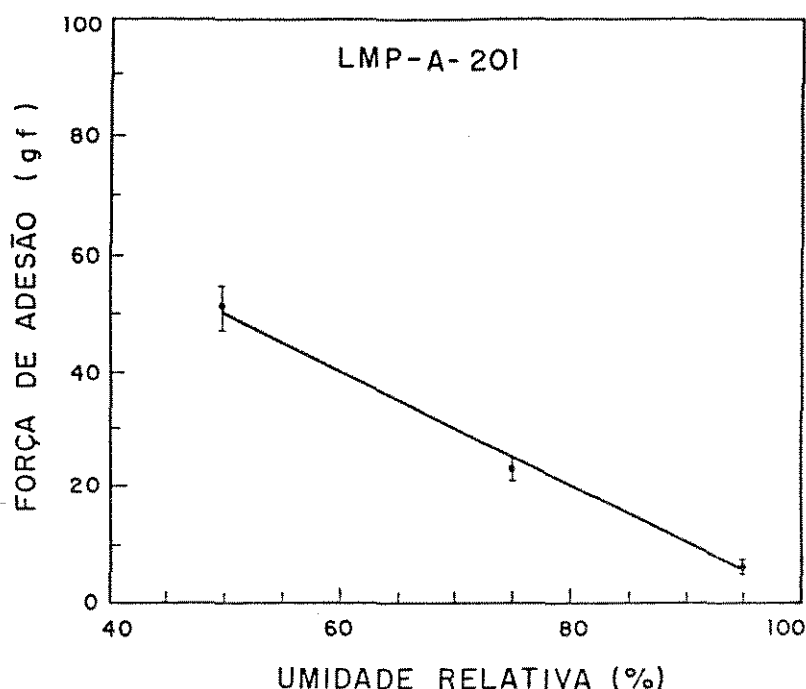


Figura 3.18: VARIAÇÃO DA FORÇA DE ADESÃO COM A UMIDADE RELATIVA (LMP-A-201).

A dependência da força de adesão com a umidade relativa do ambiente de acondicionamento de placas revestidas com filmes curados mostrou uma forte redução da adesão pelo aumento da umidade do ambiente. Os valores de redução observados são semelhantes aos de alguns dos materiais apresentados por MARTIN ^[50], para os quais o fator de redução da força de adesão varia de 30 a 1,6 devido ao aumento da UR do ambiente de 50% para 95%. A redução da força de adesão é parcialmente reversível como pode ser visto pelos dados apresentados na Tabela 3.6, nos quais a recuperação da força de adesão esteve entre 72% e 80%.

Tabela 3.6: REVERSIBILIDADE DO EFEITO DA UMIDADE.

AMOSTRAS (1)	ACONDICIONAMENTO (2)			FATOR DE REVERSIBILIDADE
	50% UR	75% UR	95% UR	
controle	79 +/- 1	38 +/- 1	10 +/- 1	-
C ₂ → C ₁	57 +/- 6	22 +/- 1	-	0,72
C ₃ → C ₁	63 +/- 3	-	9 +/- 2	0,80

(1) LMP-A-101 com 0,2% FC 430 e 0,5% Z6020.

(2) 23 +/- 2 °C, 7 dias em cada condição de acondicionamento.

A reversibilidade do efeito da umidade na ligação interfacial foi investigada para o caso do composto LMP-A-101 (com 0,2% de FC 430 e 0,5% de Z6020). Placas contendo filmes dos compostos foram armazenadas por 7 dias em ambientes com umidade relativa de 75 +/- 5% e 95 +/- 5% e posteriormente armazenadas por 7 dias em ambientes com umidade relativa de 50 +/- 5%. Os resultados para força de adesão foram respectivamente de 57 +/- 6 gf e 63 +/- 3 gf.

Tal comportamento sugere que assim como a adsorção de água na superfície vítrea é capaz de romper as ligações siloxanas (SiOSi) no processo de corrosão sob tensão, sua presença na interface vidro – revestimento também mostrou-se capaz de reverter as interações formadas entre a superfície vítrea e o revestimento fotocurável. A sensível redução da adesão pode também sugerir que parte razoável das interações estabelecidas são do tipo mais fraco, principalmente dipolo – dipolo. Além disso, o fato da umidade ter pouco efeito nas propriedades globais do revestimento confirma a adesão como um fenômeno interfacial através de sua sensibilidade ao vapor de água do ambiente.

Todos os resultados até aqui discutidos para a força de adesão a placas planas de vidro foram obtidos a partir da adição prévia dos agentes de acoplagem silanos aos compostos e sua posterior aplicação à superfície vítrea. Este procedimento é mais compatível com o processo de fabricação de fibras ópticas de sílica do que o procedimento adequado para o uso mais eficiente do silano, isto é, o pré-tratamento da superfície vítrea com solução aquosa contendo o silano e a posterior aplicação do composto à superfície vítrea tratada conforme proposto por PLUEDDEMANN [78]. Estes dois processos foram comparados para um dos compostos avaliados (LMP-A-101 com 0,2% em peso de FC 430). As placas de vidro foram pré-tratadas com o silano conforme descrito em 2.3.1. Os valores da força de adesão para a adição do agente de acoplagem silano (Z6020, 0,5% em peso) ao composto e para o pré-tratamento da placa (solução aquosa contendo 0,5% em peso de Z6020) foram respectivamente de 79 +/- 1 gf e de 153 +/- 9 gf para a condição de armazenamento C 1 (50 +/- 5% UR, 23 +/- 2 °C, 7 dias).

Esta diferença na adesão para os dois processos pode ser entendida se analisarmos as etapas da reação do agente de acoplagem com a superfície vítrea e com o composto orgânico, conforme discutido no capítulo 1 (item 1.7.3, Figura 1.20). A presença do silano em solução aquosa facilita a sua hidrólise; a aplicação da solução aquosa à superfície vítrea facilita a reação do silano hidrolizado com os grupos silanóis da superfície e finalmente a aplicação do composto fotocurável sobre a superfície rica de silanos já ligados facilita a formação de ligações químicas entre os grupos R' das moléculas do silano com as moléculas do composto durante a sua reticulação. Para o caso da adição do silano ao composto fotocurável e sua posterior aplicação à superfície vítrea, os impedimentos à reação de compatibilização são vários pois deve ocorrer a

difusão das moléculas do silano na direção da superfície, sua hidrólise com moléculas de água dispersas no composto ou adsorvidas na superfície vítrea, para então ocorrer a ligação química de compatibilização.

3.4 OUTRAS PROPRIEDADES DE INTERESSE

Como citado anteriormente, algumas propriedades dos compostos fotocuráveis foram investigadas para um conhecimento mais amplo dos materiais aqui estudados sob o aspecto da adesão com a superfície vítrea. Estas outras propriedades de interesse foram selecionadas sob o aspecto de sua relação com a proteção às propriedades ópticas e mecânicas das fibras ópticas de sílica e são mostradas nas Tabelas 3.7 a 3.9.

A Tabela 3.7 apresenta os resultados da sensibilidade à água, medida conforme descrito em 2.3.6. A Tabela 3.8 apresenta os dados da permeabilidade a vapor de água, medido conforme descrito em 2.3.7. A Tabela 3.9 apresenta os resultados de pH, índice de refração e propriedades mecânicas medidas como descrito respectivamente em 2.3.8, 2.3.9 e 2.3.10.

Tabela 3.7: SENSIBILIDADE À ÁGUA.

COMPOSTO	SENSIBILIDADE À ÁGUA		
	MP (%)	AA (%)	MS (%)
LMP-A-101	5,1 +/- 0,1	6,1 +/- 0,1	1,0 +/- 0,0
LMP-A-101 (1)	4,9 +/- 0,1	5,8 +/- 0,2	1,0 +/- 0,1
LMP-A-101 (2)	5,1 +/- 0,0	6,2 +/- 0,1	1,1 +/- 0,1
LMP-A-101 (3)	5,4 +/- 0,0	6,2 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1
LMP-A-201	4,4 +/- 0,0	5,2 +/- 0,0	0,8 +/- 0,1

(1) com 0,2% de FC430

(2) com 0,5% de Z6020

(3) com 0,2% de FC430 e 0,5% de Z6020

Tabela 3.8: PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA.

COMPOSTO	PERMEABILIDADE A VAPOR DE ÁGUA		
	TVA g/(m ² .24h)	PVA g/(m ² .24h.mm Hg)	PeVA g.cm/(m ² .24h.mm Hg)
LMP-A-101	131+/-5	6.6+/-0,3	0,1490+/-0,0004
LMP-A-101 ⁽¹⁾	132+/-5	7,3+/-0,3	0,1718+/-0,0008
LMP-A-101 ⁽²⁾	140+/-3	8,1+/-0,2	0,1681+/-0,0004
LMP-A-101 ⁽³⁾	142+/-3	7,9+/-0,6	0,1760+/-0,0005
LMP-A-201	85+/-1	4,3+/-0,0	0,0980+/-0,0000

(1) com 0,2% FC430

(2) com 0,5% Z6020

(3) com 0,2% FC430 e 0,5% Z6020

Tabela 3.9: pH, ÍNDICE DE REFRAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS.

PROPRIEDADE	COMPOSTO FOTOCURÁVEL		
	LMP-A-101	LMP-A-101 ⁽¹⁾	LMP-A-201
pH	3,8	7,0	5,9
n _D líquido	1,4745	1,4745	1,4845
filme	1,4980	1,4980	1,5175
ME(2,5%D) (MPa)	5,8+/-0,3	5,9+/-0,5	37+/-3
TR (MPa)	2,0+/-0,2	2,6+/-0,4	5,5+/-0,1
DR (%)	41+/-4	56+/-6	46+/-3

(1) com 0,2% FC430 e 0,5% Z6020

Todos os materiais avaliados apresentaram altos valores de absorção de água, o que foi atribuído primordialmente à tendência das ligações uretânicas de estabelecer ligações químicas com moléculas polares, tais como as moléculas de água. Os valores medidos são bastante superiores aos limites mínimos ($\approx 2\%$) citados por MARTIN [50], sendo portanto passíveis de redução através de modificações químicas nos componentes destes revestimentos.

A substituição de parte do oligômero UA por EA resultou na redução da absorção de água (AA) e na quantidade de material solúvel extraído pela água (MS) o que foi atribuído redução da densidade de ligações uretânicas e à maior eficiência na ligação das moléculas do EA na rede polimérica devido ao seu menor peso molecular (maior mobilidade). Desta forma o revestimento LMP-A-201 apresentou a menor absorção de água e a menor quantidade de material solúvel entre todos os materiais avaliados. A permeabilidade a vapor de água também foi reduzida pela substituição de parte do UA por EA, o que foi atribuído às mesmas razões acima, além do efeito do aumento da densidade de ligações cruzadas causado pelo menor peso molecular do EA.

A aditivação do composto LMP-A-101 com o agente redutor de tensão superficial (FC 430) reduziu a absorção de água, o que foi atribuído ao efeito de barreira à difusão das moléculas de água pela formação de camada das moléculas do ARTS na superfície do revestimento. Não foram observadas alterações na mudança de peso ou na quantidade de material solúvel.

A aditivação do composto LMP-A-101 com agente de acoplagem silano (Z6020) aumentou a absorção de água, o que foi atribuído à existência de maior número de sítios passíveis de absorção das moléculas de água, principalmente nas funcionalidades amino e hidroxila das moléculas do silano e considerando-se que porção razoável destas permanecem dispersas no interior do revestimento e não na interface substrato-revestimento. O aumento da quantidade de material solúvel também foi atribuído à extração pela água de moléculas do silano dispersas no interior do revestimento. Este composto aditivado com silano apresentou o maior nível de absorção de água e de material solúvel entre todos os materiais avaliados e esta absorção de água elevada não foi afetada pela adição do agente redutor de tensão superficial. Comportamento análogo foi observado para a permeabilidade a vapor de água.

De modo geral pode ser dito que tanto a medida da sensibilidade à água (AA) quanto a medida da permeabilidade a vapor de água (PeVA) indicaram que a afinidade do revestimento por água:

- diminuiu com a substituição de parte do oligômero uretano acrilato por epóxi acrilato;

– aumentou pela aditivação do composto com agente redutor de tensão superficial e com agente de acoplagem silano.

Conforme discutido no Capítulo 1 (item 1.4.2), as propriedades mecânicas dos revestimentos são usadas para sua classificação quanto à proteção das propriedades ópticas das fibras ópticas de sílica. Devido ao tipo de forças mecânicas a serem absorvidas pelo revestimento, o módulo de elasticidade em tração para 2,5% de deformação ($ME_{2,5\% D}$) tem sido a propriedade mais utilizada para esta classificação. O resultado para o composto à base de oligômero UA, classificado como macio, era previsto pela utilização de oligômero de alto peso molecular ($M_w \approx 10.000$) e pelo alto teor de monômero monoacrilato (2HEA), resultando em relativamente baixa densidade de ligações cruzadas, responsável pelo baixo módulo de elasticidade. A substituição de parte do oligômero UA por EA resultou no aumento da densidade de ligações cruzadas, elevando o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura, e classificando o material como do tipo intermediário (ou médio).

A aditivação do composto LMP-A-101 com ARTS e silano não causou modificações nas propriedades mecânicas do revestimento, sendo as pequenas variações observadas atribuídas à natureza do experimento. O comportamento observado para a deformação na ruptura não foi analisado.

O composto à base de oligômero uretano acrilato apresentou caráter levemente ácido ($pH = 3,8$) sendo sensivelmente alterado pela aditivação com ARTS e silano, que tornou-o neutro ($pH = 7,0$) e pela substituição parcial por EA que tornou-o menos ácido ($pH = 5,9$). As causas destas alterações não foram avaliadas neste trabalho.

O índice de refração de todos os materiais avaliados esteve sempre acima do índice da sílica ($n_D^{25} = 1,4585$) de forma conveniente para a avaliação óptica das fibras. A reticulação dos compostos aumentou sua densidade, pela eliminação dos espaços livres intermoleculares, o que explica a diferença de índice de refração observada entre todos os compostos na transição do estado líquido para o sólido (filme) e como esperado, este efeito foi ampliado pela substituição de parte do oligômero UA por EA. Os aditivos (ARTS e silano) não causaram alterações no índice de refração dos compostos avaliados.

3.5 FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DA FIBRA

A força necessária para remover o revestimento de fibras de sílica revestidas com alguns dos compostos estudados foi medida nas condições descritas em 2.3.11. Os resultados obtidos para os revestimentos de 250 e de 310 microns são apresentados respectivamente nas Tabelas 3.10 e 3.11.

Tabela 3.10: FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO (250 μm) DA FIBRA.

COMPOSTO	FORÇA DE REMOÇÃO (gf)			
	CONDIÇÃO (A)		CONDIÇÃO (B)	
	50% UR	95% UR	50% UR	95% UR
LMP-A-101	131+/-12	TCR (2)	77+/-7	45+/-6
LMP-A-101 (1)	112+/-23	TCR	105+/-9	78+/-11
LMP-A-201	TCR	TCR	149+/-10	73+/-14

(1) com 0,2% de FC 430 e 0,5% de Z6020

(2) TCR - tubos com rupturas

Tabela 3.11: FORÇA DE REMOÇÃO DO REVESTIMENTO (310 μm) DA FIBRA.

COMPOSTO	FORÇA DE REMOÇÃO (gf)			
	CONDIÇÃO (A)		CONDIÇÃO (B)	
	50% UR	95% UR	50% UR	95% UR
LMP-A-101	213+/-9	183+/-9	331+/-16	274+/-27
LMP-A-101 (1)	284+/-9	160+/-47	319+/-10	256+/-21
LMP-A-201	303+/-9	236+/-19	304+/-28	279+/-26

(1) com 0,2% de FC 430 e 0,5% de Z6020.

Conforme citado anteriormente, a força de remoção do revestimento foi investigada tendo em vista sua possível relação com a força de adesão do revestimento à superfície vítrea. A força de remoção de revestimentos obtidos a partir de alguns dos compostos estudados foi avaliada para duas condições: (A) remoção de tubo (revestimento menos fibra) sem qualquer ruptura e (B) remoção com destruição total da porção removida.

Em parte dos conjuntos avaliados foi observada uma tendência de crescimento da força de remoção semelhante à tendência observada para a força de adesão, notadamente para o revestimento de 250 μm na condição B (50% e 95% UR) e para o revestimento de 310 μm na

condição A (50% UR). Por outro lado, em alguns dos conjuntos avaliados, os valores relativos da força de remoção são bastante diferentes da tendência observada para a força de adesão, notadamente para o revestimento de 310 μm na condição A (95% UR) e na condição B (50% e 95% UR).

Quando observamos o efeito da umidade na força de remoção do revestimento, o comportamento para todos os conjuntos avaliados foi análogo ao observado para a força de adesão, com a redução da força para o aumento da umidade relativa do ambiente de acondicionamento. Contudo, a amplitude desta redução foi sensivelmente menor neste caso pois se a força de adesão foi realizada por fatores entre 6 e 8, devido à alteração da umidade relativa de 50% para 95% UR, em condições análogas a força de remoção foi reduzida por fatores entre 1,1 e 2,0.

O comportamento observado foi atribuído à multiplicidade das forças englobadas pela força de remoção do revestimento. Desta forma, além da força de adesão do revestimento à superfície vítrea, existem também forças associadas à ruptura de parte da seção transversal da camada de revestimento no início do ensaio e em etapas intermediárias da remoção (principalmente na condição B), forças associadas ao atrito do revestimento com a superfície vítrea e com a região interna do descascador, entre outras.

3.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA DE FIBRAS

As propriedades mecânicas de fibras revestidas com alguns dos compostos estudados foram avaliadas estatisticamente através de ensaios destrutivos de resistência mecânica à tração e de ensaios não destrutivos de tensão mecânica constante.

Conforme descrito no Capítulo 1 (item 1.3.2.4.), a alta proteção mecânica da fibra é indicada por baixa probabilidade de ruptura para alta tensão no ensaio de resistência mecânica à tração (maior declividade da reta de Weibull) e por longos comprimentos de fibra que sobrevivem à aplicação de baixa tensão mecânica no ensaio de tensão mecânica constante (menor número de rupturas/km).

Fibras revestidas, previamente submetidas a ensaio de tensão mecânica constante em níveis de 0,35 GPa (TMC 1) e 0,70 GPa (TMC 2), foram submetidas a ensaio de tração conforme descrito em 2.3.12.1. As curvas de probabilidade acumulada de ruptura (curvas de Weibull) são

apresentadas na Figura 3.19 e delas foram obtidos os parâmetros de qualidade mecânica apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: PARÂMETROS DA CURVA DE WEIBULL.

COMPOSTO	DECLIVIDADE		TENSÃO MÉDIA (GPa)	
	TMC 1	TMC 2	TMC 1	TMC 2
LMP-A-101	9,60	3,83	4,39	4,46
LMP-A-101 (1)	57,29	50,93	4,16	4,21
LMP-A-201	48,94	10,66	4,16	4,35

(1) com 0,2% de FC430 e 0,5% de Z6020.

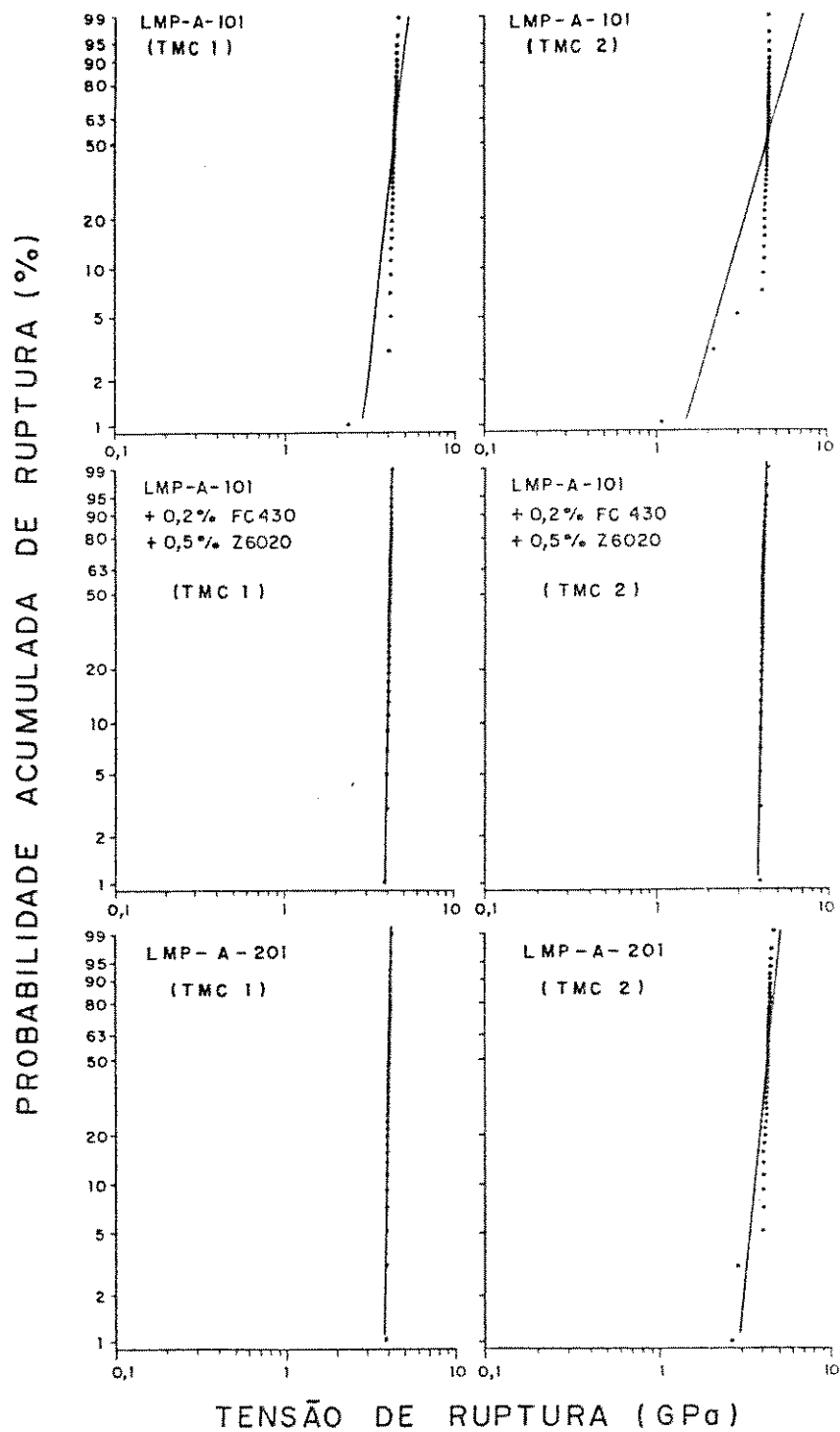


Figura 3.19: CURVAS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE FIBRAS (WEIBULL).

Fibras revestidas com alguns dos compostos estudados foram submetidas a ensaio de tensão mecânica constante, conforme descrito em 2.3.12.2. Os resultados são apresentados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: RESULTADOS DO ENSAIO DE TENSÃO MECÂNICA CONSTANTE

COMPOSTO	TENSÃO MECÂNICA CONSTANTE (RUPTURAS/Km)	
	0,35 GPa	0,70 GPa
LMP-A-101	2,61	4,61
LMP-A-101 (1)	*	*
LMP-A-201	*	*

(1) com 0,2% de FC430 e 0,5% de Z6020.

(*) as amostras não sofreram ruptura no comprimento ensaiado (≈ 1000 m)

Fibras revestidas com o composto de menor adesão isto é, LMP-A-101 ($F_A = 17$ gf) apresentaram menor declividade da reta de Weibull e maior número de rupturas no ensaio de TMC para todos os conjuntos ensaiados, resultados que sugerem uma menor proteção mecânica proporcionada por este revestimento.

Fibras revestidas com os compostos de maior adesão isto é, LMP-A-101 (1) ($F_A = 79$ gf) e LMP-A-201 ($F_A = 51$ gf) apresentaram maior declividade da reta de Weibull e não apresentaram ruptura no ensaio de TMC para todos os conjuntos ensaiados, sugerindo uma maior proteção mecânica proporcionada por estes revestimentos. Além disso, a declividade da reta de Weibull aumentou na ordem direta do crescimento da força de adesão, como indicado na Figura 3.20.

Deste modo, a resistência mecânica das fibras analisadas parece correlacionar-se bem com a adesão do revestimento (medida pela força de adesão a placas planas de vidro) pois à medida que a adesão na interface vidro – revestimento aumenta, a resistência mecânica das fibras também aumenta. A variação acentuada da resistência mecânica das fibras protegidas por revestimentos de adesão diferenciada sugere que foi introduzida abrasão mecânica na superfície das fibras, provavelmente por um dos mecanismos apresentados por BLYLER ^[32] (ver Figura 1.12), causando efeito semelhante ao discutido por HUFF ^[10]. A ligação dos grupos químicos do revestimento na superfície vítrea, através dos grupos silanóis reduz o número de sítios de adsorção das moléculas de água e portanto a geração e/ou crescimento das trincas superficiais

que levam à ruptura das fibras. Outra explicação apresentada por SKUTNIK [52] para a melhoria da resistência mecânica é que a formação das ligações entre o revestimento e a superfície vítrea possa “cicatriz” as trincas superficiais ou reduzir significativamente a concentração de tensão na extremidade da trinca.

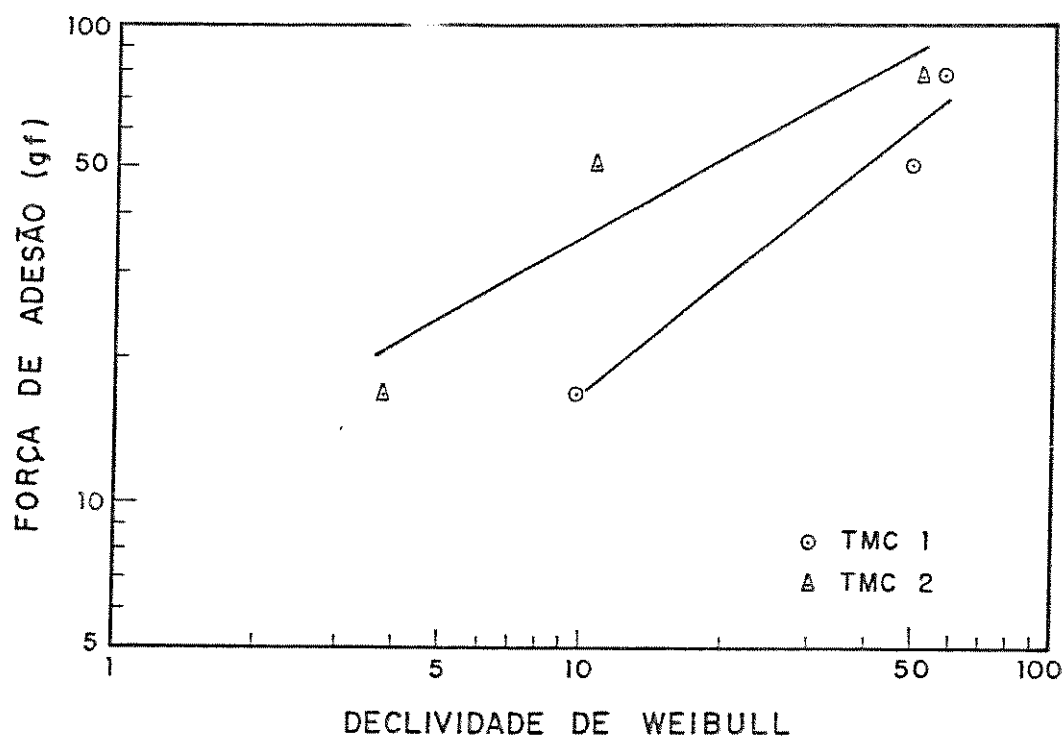


Figura 3.20: FORÇA DE ADESÃO VERSUS DECLIVIDADE DA RETA DE WEIBULL.

A relação entre a resistência mecânica das fibras de sílica com a adesão do revestimento e desta com a umidade do revestimento (e portanto com a umidade dos ambientes de acondicionamento e de ensaio) fornece um dado importante para o cenário da análise da confiabilidade mecânica de curto e longo prazo das fibras ópticas de sílica. Este efeito deve ser considerado principalmente no uso de ensaios dinâmicos (de curto prazo) para a previsão da confiabilidade a longo prazo.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

Os compostos fotocuráveis e seus componentes foram caracterizados em uma série de propriedades importantes para as condições de aplicação e de uso em fibras ópticas de sílica, sob o aspecto da adesão à superfície vítrea.

A diluição dos oligômeros com monômeros insaturados de diferentes funcionalidades permitiu a obtenção de compostos fotocuráveis com comportamento reológico do tipo newtoniano e com acentuada dependência da viscosidade com a temperatura, facilitando o ajuste da viscosidade de aplicação com vistas à otimização da molhabilidade da superfície vítrea.

Os compostos fotocuráveis acima apresentaram elevada tensão superficial e suave dependência com a temperatura. A redução da tensão superficial para os níveis citados na literatura foi obtida pela adição de agente de atividade de superfície (surfatante).

Compostos fotocuráveis à base de oligômero uretano acrilato apresentaram baixa adesão à superfície vítrea. A substituição de parte do uretano acrilato por epóxi acrilato aumentou a força de adesão. É provável que este efeito esteja associado à formação de ligações covalentes entre grupos hidroxílicos do epóxi acrilato e grupos silanóis da superfície vítrea.

A aditivação dos compostos à base de uretano acrilato com agentes de acoplamento silanos aumentou a força de adesão a níveis superiores ao obtido pela adição de epóxi acrilato. É provável que este efeito esteja associado à formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais do silano e os grupos silanóis da superfície vítrea por um lado e entre os grupos funcionais do silano e o revestimento polimérico por outro lado. Os silanos mais efetivos foram os de funcionalidade amino.

As ligações estabelecidas entre o revestimento polimérico e a superfície vítrea mostraram forte dependência com a umidade.

Foram produzidos compostos fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas com adesão à superfície vítrea superior aos produtos comerciais atualmente produzidos no país.

Fibras ópticas de sílica revestidas com compostos fotocuráveis de adesão otimizada apresentaram alta resistência mecânica.

A alta resistência mecânica das fibras revestidas sugere que o revestimento, pela adesão ao vidro, impede a formação de camadas de umidade na interface vidro-revestimento e desta forma dificulta a formação e o crescimento de trincas superficiais que levariam à ruptura das fibras. É provável que ocorram ligações químicas de diferentes tipos, incluindo ligações covalentes de grupos funcionais dos silanos, oligômeros e monômeros com grupos silanóis da superfície vítrea.

Capítulo 5

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo químico da reação interfacial com vistas ao aumento da força de adesão e a redução da dependência com a umidade.
- Síntese de oligômeros uretano acrilato contendo sítios passíveis de reação com a superfície vítrea.
- Estudo e avaliação da influência de sistema de fotoiniciação na adesão à superfície vítrea.
- Estudos do pré-tratamento da fibra óptica de sílica com silano durante o puxamento, antes da aplicação do composto fotocurável.
- Estudos da aplicação de revestimento hermético durante o puxamento, antes da aplicação do composto fotocurável à fibra óptica de sílica.
- Síntese e formulação de compostos fotocuráveis com menor afinidade com água.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MILLER, S.C. Transmission System Design. In: MILLER, S.E. & CHINOWETH, A.G. Optical Fiber Telecommunications. New York, Academic Press, 1979, cap. 20, p. 653-674.
2. GRACIOSA, H.M.M. Comunicações Ópticas – Um Programa Brasileiro. Revista Telebrás 2(4): 3-7, 1978.
3. COSTA, J.M.L., SMOLKA, F.M., EVORA, C.A. Fibras Ópticas: Desenvolvimento de Uma Tecnologia Brasileira. Revista Telebrás 7(1): 6-24, 1983.
4. BARBOSA, L.C., FARIAS, C., COSTA, J.M.L. Sistema de Produção de Vidros Compostos a Partir de Quartzo Brasileiro para a Fabricação de Fibras Ópticas. Revista Telebrás 8(1): 5-12, 1984.
5. EVORA, C.A. Tecnologia de Produção de Insumos para Fibras Ópticas – Tetracloreto de Silício e Sílica Fundida. II Seminário Internacional de Comunicações Ópticas. São Paulo, março 1988.
6. OLIVEIRA, S.M., EVORA, C.A. Purificação e Síntese de Tetracloreto de Silício Grau Fibra Óptica. 3º Encontro Sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações. Campinas, novembro 1988, p. 379-390.
7. BRETAS, R.E.S., RODAS, A.H., REGGIANI, A.E. Ultraviolet Curing Blends for Coating of Optical Fibers. Journal of Materials Science. 21 (9):3025-3032, September 1988.
8. MALDONADO, L., REGGIANI, A.E., BITTENCOURT, E. Síntese, Formulação e Aplicação de Resinas Fotocuráveis para Revestimento de Fibras Ópticas. 2º Encontro Sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações. Campinas, junho 1986, p. 351-368.

9. KAPRON, F.P. Standards Issues in Fiber Environmental Performance and Reliability. Fibre Optics Reliability: Benign and Adverse Environments I. Dilik K. Paul, editor, Proc. SPIE 842, p. 14-19, 1988.
10. HUFF, R.G., DI MARCELLO, F.V. Critical Particle Size of Contaminants in High and Low Modulus Coatings for High-Strength Optical Lightguides. Journal of Lightwave Technology. LT-3(5):950-953, 1985.
11. BRANCO, P.R.A.S. Relatório de Estágio Industrial Supervisionado. CPqD/Telebrás – UFSCar, 1980.
12. MARTINI, A.H.R. Recobrimentos Poliméricos Fotocuráveis para Fibras Ópticas. Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, UFSCar, 1984.
13. MALDONADO, L. Síntese, Caracterização e Aplicação de Resinas Fotocuráveis para Revestimento de Fibras Ópticas. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, 1986.
14. SANCHES, M.P.R. Avaliação e Controle da Estabilidade de Armazenamento de Compostos Fotocuráveis do Tipo Um Componente para Revestimento de Fibras Ópticas. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, 1989.
15. LOPES, E.B. Estudo do Efeito do Envelhecimento Acelerado sobre Materiais Fotocuráveis para Recobrimento de Fibras Ópticas. Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, 1991.
16. Boletim Técnico – Revestimento Intermediário para Fibras Ópticas. RDD Dielétricos S/A, 1990.
17. ALLAN, W.B. Fibre Optics – Theory and Practice. Londres, Plenum Publishing Co, 1973.
18. KAO, C.K. Fibras Ópticas: História e Futuro. Revista Nacional de Telecomunicações. 1(2):25-27, 1979.
19. KAISER, P. & KECK, D.B. Fiber Types and Their Status. In: MILLER, S.E. & KAMINOV, I.P. Optical Fiber Telecommunications II. San Diego, Academic Press, 1988, cap. 2, p. 29-55.
20. PALAIS, J.C. Fiber Optics Communications. New Jersey, Prentice Hall, 1988, 291 p.
21. FRENCH, W.G. et al. Fiber Preform Fabrications. In: MILLER, S.E. & CHINOWETH, A.G. Optical Fiber Telecommunications. New York, Academic Press, 1979, cap. 8, p. 233-261.

22. COSTA, J.M.L. Fabricação de Vidros para Fibras Ópticas. In: RIPPER, J.E.F. & RIBEIRO, C.A. Comunicações Ópticas. Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 1981, p. 21-35.
23. NAGEL, S.R. Fiber Materials and Fabrication Methods. In: MILLER, S.E. & KAMINOV, I.P. Optical Fiber Telecommunications II. San Diego, Academic Press, 1988, cap. 4, p. 121-215.
24. BITTENCOURT, E. Puxamento de Fibras Ópticas. In: RIPPER, J.E.F. & RIBEIRO, C.A. Comunicações Ópticas. Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, 1981, p. 37-47.
25. JOCHEM, C.M.G. & VAN DER LIGT, J.M.C. Method for Cooling and Bubble -Free Coating of Optical Fibres at High Drawing Rates. Electronics Letters. 21(18):786-787, 1985.
26. SAKAGUCHI, S. & KIMURA, T. High-Speed Drawing of Optical Fibers with Pressurized Coating. Journal of Lightwave Technology. LT-3 (3):669-673, 1985.
27. MILLER, S.E. & CHYNOWETH, A.G. (ed). Optical Fiber Telecommunications, New York, Academic Press, 1979, cap.3, p. 38-100; cap. 4, p. 101-124; cap. 11, p. 343-400.
28. PHILSEN, D.L. & ANDERSON, W.T. Fiber Preform Preparation. In: MILLER, S.E. & KAMINOV, I.P. Optical Fiber Telecommunications II. San Diego, Academic Press, 1988, cap. 8, p. 327-354.
29. KAO, C.K. Optical Fiber Systems. New York, McGraw Hill, 1982, 204 p.
30. SCALAN, I. A Physical Interpretation of the Slope of Weibull Plots. Annual Meeting of the American Ceramic Society. Illinois, April 1981.
31. MITSUNAGA, Y. et al. Reliability Assurance for Long-Length Optical Fibre Based on Proof Testing. Electronics Letters. 17(16):567-568, 1981.
32. BLYLER JR, L.L. & ALOISIO, C.J. Polymer Coatings for Optical Fibers. In: TESS, R.W. & POEHLEIN, G.W. Applied Polymer Science. Washington, American Chemical Society, 1985, cap. 38, p. 907-930.
33. KAR, G. Coatings for Optical Fibers. Optical Fiber Characteristics and Standards. Remy Bouille, Editor, Proc. SPIE 584, p. 40-46, 1986.
34. GLOGE, D. Optical Fiber Packaging and Its Influence on Fiber Straightness and Loss. The Bell System Technical Journal. 54(2): 245-262, 1975.

35. VAZIRANI, H.N. et al. UV-Cured Epoxy-Acrylate Coatings on Optical Fibers. Journal of Radiation Curing. 4(4): 18-24, 1977.
36. LEPPERT, H.D. et al. Interaction Between UV Coating and Optical Fiber Properties. Radcure Europe. Munich, May 1987, p. 4.27-4.36.
37. DeSolite Optical Fiber Coatings Product Book. De Soto, USA, 1986.
38. Dow Corning Materials for High Technology Applications. Dow Corning, USA, 1986.
39. Huls Plastics Vestamid Polyamide 12. Chemische Werke Huls, AG, 1976.
40. KURKJIAN, C.R. et al. Strength and Fatigue of Silica Optical Fibers. Journal of Lightwave Technology. 7(9):1360-1370, 1989.
41. SKUTNIK, B.J. et al. High Strength, Fatigue Resistant, Singlemode Optical Fibers with Unique Thin Hard Coatings for Special Severe Applications. 38th International Wire & Cable Symposium Proceedings. Atlanta, 1989, p. 638-642.
42. PINTO, F.A. Relação entre a Tensão e a Resistência Mecânica de Fibras Ópticas. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, UNICAMP, 1990.
43. ILER, R.K. The Chemistry of Silica. New York, Wiley-Interscience Publication, 1979, 866 p.
44. BLYLER, L.L. et al. Coatings and Jackets. In: MILLER, S.E. & CHYNOWETH, A.G. Optical Fiber Telecommunications. New York, Academic Press, 1979, cap. 10, p. 299-341.
45. SCHONHORN, H. et al. Organic Polymeric Coatings for Silica Fibers I. UV-Curing Epoxy Acrylate (V1F). Journal of Applied Polymer Science. 23:75-84, 1979.
46. WANG, T.T., ZUPKO, H.M. Long-Term Mechanical Behaviour of Optical Fibres Coated with U.V.-Curable Epoxy Acrylate. Journal of Materials Science. 13:2241-2248, 1978.
47. ANSEL, R.E., STANTON, I.J. An Overview of U.V. Curable Systems Used as Optical Waveguide Coatings. In: Physics of Fiber Optics – Advances in Ceramics 2. Columbus. American Ceramic Society, p. 27-39, 1981.
48. WEI, T.S. Mechanical Reliability Consideration of polymer-Coated Optical Fibers. Reliability Considerations in Fiber Applications. Proc. SPIE 717, p. 21-26, 1986.

49. WEI, T.S. Effect of Polymer Coatings on Strength and Fatigue Properties of Fused Silica Optical Fibers. Advanced Ceramic Materials. 1(3):237-241, 1986.
50. MARTIN, J. Contribution of Dual Cured Coating to Optical Fiber Strength and Durability. RadCure Europe 89. Conference on Radiation Curing. Munich, May 1987, p. 4.15 – 4.25.
51. WEI, T.S., SKUTNIK, B.J. Effect of Coating on Fatigue Behaviour of Optical Fiber. Journal of Non-Crystalline Solids. 102:100-105, 1988.
52. SKUTNIK, B.J., MUNSEY, B.D., BRUCKER, C.T. Coating Adhesion Effects on Fiber Strength and Fatigue properties. In: Materials Research Society Symposium Proceedings. vol. 88, Pittsburgh, Materials Research Society, 1987, p. 27-34.
53. MATTHEWSON, M.J., KURKJIAN, C.R. pH Effects on the Static Fatigue of Silica Optical Fibers. American Ceramic Society Conference Proceedings. Chicago, April 1986.
54. Van OOSTERHOUT, A.C.J., Van NEERBOS, A. Parameters in UV-Curable Coatings which Influence Cure and Adhesion. Journal of Radiation Curing. 9 (1): 19-36, 1982.
55. ARMBRUSTER, D.C. et al. Advancements in Adhesion of Ultraviolet Curable Coatings. Journal of Radiation Curing. 6 (4): 10-19, 1979.
56. BARTON, A.F.M. Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. Florida, CRC Press, 1985, cap. 17, p. 425-452.
57. SHONHORN, H. et al. UV-Cured Epoxy-Acrylate Coatings on Optical Fibers II – Dynamic Coating and Short-Term Strength. Journal of Radiation Curing. 4 (4): 20-21, 1977.
58. ERICKSON, J.R. Viscosity of Oligomer Solutions for UV Curable Coatings. Journal of Radiation Curing. 3(1): 12-18, 1976.
59. SINKA, J.V., LIEBERMAN, R.A. New Developments in Second Generation Radiation Curable Products for Printed Circuit Boards and Fiber Optics. Radiation Curing. 10 (4): 18-26, 1983.
60. KALLENDORF, C.J., SINGLETON, M. Correlation between the Properties of Wet Ultraviolet Coatings and Cured Films. Paper FC 84-999. RadCure 84 – Conference on Radiation Curing. USA. 1984.

61. SMAY, G.L. Interactions of Organic Coatings with Metal Oxide Coatings and Glass Surfaces. Glass Technology. 26 (1): 46-59, 1985.
62. KALLENDORF, C.J., WOODRUFF, R.T. The Effect of Water Contamination on the Performance of Urethane Acrylate Coatings. Journal of Radiation Curing. 14 (3) : 12-18, 1987.
63. Organofunctional Silanes. Dow Corning. USA, 1986.
64. Organofunctional Silanes. Union Carbide. USA, 1983.
65. Application of Organofunctional Silanes – Dynasylan. Hüls Aktiengesellschaft. Germany, 1989.
66. SCHONHORN, H. Environmental Influence on the Fracture Strength of Coated Glass Fibers. Journal of Applied Polymer Science. 23: 687-694, 1975.
67. LOULOHERIS, A.P. Surfactants: Important Tools in Chemical Processing. Chemical Engineering. 96 (10): 130-136, 1989.
68. PIKE, M.T. Fluorochemicals Surfactants. Paint and Varnish Production. March: 27-32, 1972.
69. ALM, R.R. Use of Amine Triflate Catalysts and Fluorochemical Surfactants in High Solids Epoxy Coatings. Journal of Coatings Technology. 53 (638): 45-50, 1981.
70. TU, R.S. Reactive Diluents in Radiation Curing. In: PAPAS, S.P. UV Curing: Science and Technology. vol. II, Norwalk, Technology Marketing Corp., cap. 5, p. 144-247, 1985.
71. Fratelli Lamberti General Catalog. Itália, 1988.
72. Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich Chemical Co., USA, 1988.
73. SHAW, D.J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. São Paulo, Edgard Blucher, 1975.
74. HARKINS, W.D., JORDAN, H.F. A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull a Ring. Journal of the American Chemical Society. 52 (May): 1751-1772, 1930.
75. HEDIGER, M. Measurement of Rheological Properties. Ruislip, England, Contraves Ind. Prod. Ltd., 1968, 48 p.

76. SPERLING, L.H. Introduction to Physical Polymer Science. New York, John Wiley & Sons, cap. 8, p. 369-393, 1986.
77. HLAVÁČ, J. The Technology of Glass and Ceramics – An Introduction. Glass Science and Technology, vol. 4, Amsterdam, Elsevier Sci. Publ. Co., 1983, 431 p.
78. PLUEDDEMANN, E.P. Silanols and Siloxanes as Coupling Agents and Primers. 39th Annual Conference of Reinforced Plastics and Composite Institute. The Society of the Plastics Industry. USA, Jan. 16-19, 1984.